Über die Bildung von Mono- und Disazoverbindungen aus Phenolen und Phenoläthern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Fritz Michaëlis
aus Cottbus in Preußen.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Marburg i. H.
Chr. Schaaf, Spezialdruckerei für Dissertationen.
1914.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 18. Februar 1914.
Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. v. Auwers.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556025_0056

Allgemeiner Teil.

Zur Darstellung der Oxyazokörper sind verschiedene Wege bekannt. Von praktisch weitaus größtem Interesse ist unter diesen die Kuppelungsmethode. Phenol und diazotiertes Amin treten zu Benzolazophenol zusammen. Dabei sucht die Azogruppe in der Regel die Para-Stellung zum Hydroxyl auf, erst bei besetzter Para- die Ortho-Stellung.

Durch Anwendung der doppelt molekularen Menge der Diazolösung kann man Disazokörper erhalten. Auch ein dritter Azorest läßt sich bei freien Para- und Ortho-Stellungen, obwohl schwerer, in das Phenol einführen.

Mehr als drei Azogruppen können beim Kuppelungsprozeß nicht in einen Benzolkern eintreten. Ortho-Oxyazoverbindungen entstehen bei der direkten Kuppelung in nur geringer Menge, solange die Para-Stellung unbesetzt ist. Eine Ausnahmestellung nehmen dabei die Naphtalinderivate ein. Hier meidet die Azo-Gruppe die Para-Stellung, falls nur deren Peri- oder Ortho-Stellung bereits substituiert ist. Beim β-Naphtol greift der Azorest in die benachbarte α-Stellung ein.

Der Kuppelungsprozeß wird meist in Gegenwart von Alkali vorgenommen. Statt des gebräuchlichen Ätznatrons zieht man oft einen Zusatz von Soda oder Natriumacetat vor. In anderen Fällen erweist sich auch das Arbeiten in essigsaurer Lösung von Vorteil, um reine Kuppelungs-

produkte zu gewinnen. Die Gegenwart freier Mineralsäure erschwert oder verhindert die Reaktion.

Die wirksamen Bestandteile bei der Bildung von Azokörpern aus Phenolen und Diazoverbindungen in alkalischer Lösung sind nach *H. Goldschmidt*[1]) die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Anteile des Phenols und des Syndiazotates. Dieser Forscher fand dies durch Messungen der Kuppelungsgeschwindigkeiten. Schon *Bamberger*[2]) hatte beobachtet, daß durch starke Alkalikonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt wurde. *H. Goldschmidt* erklärt dies mit der Rückdrängung der Hydrolyse des Phenols und der Syndiazoverbindung durch das überschüssige Alkali.

Anderseits sind aber gerade Hydroxylionen in bestimmten Konzentrationsgrenzen in einzelnen Fällen imstande, den Eintritt von Azogruppen in ein Phenol zu befördern. *G. Heller*[3]) konnte zeigen, daß die Bildung von Trisbenzolazophenol von dem Vorhandensein überschüssiger Hydroxylionen abhängig war. Organische Basen wie Chinolin und Anthranil hatten dabei die gleiche Wirkung wie freies Alkali. Mit steigender Alkalikonzentration ging jedoch die Bildung des Trisazokörpers zurück. Neben Disbenzolazophenol erhielt *G. Heller* dann höher molekulare Produkte, die er nicht näher untersuchte.

Über den Verlauf des Kuppelungsprozesses sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden. Es lag nahe, bei der Bildung der Oxyazoverbindungen eine ähnliche Zwischenstufe anzunehmen, wie sie in den Diazoaminokörpern bei der Kuppelung der Amine nachgewiesen war.

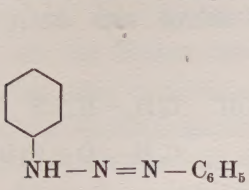
---

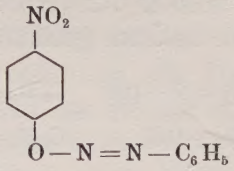
1) B. *30*, 670 (1897); vgl. auch B. *30*, 2075 (1897); *32*, 355 (1899); *33*, 893 (1900); *36*, 3534 (1902).

2) B. *28*, 832 (1895).

3) J. pr. (2) *76*, 58 (1907); *77*, 190 (1908); *81*, 184 (1910).

Schon *P. J. Grieß*[1]) hatte beobachtet, daß p-Nitrophenol mit Diazoniumchlorid nicht in normaler Weise unter Bildung eines Azokörpers zusammentrat. Er erhielt ein leicht zersetzliches Produkt, das er als Analogon der Diazoaminoverbindungen ansprach:

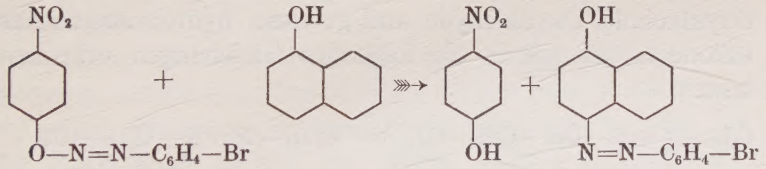




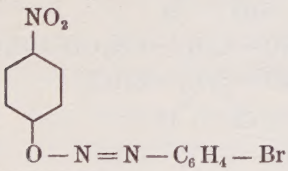
Er untersuchte jedoch diesen Körper nicht näher.

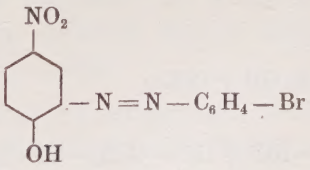
Später fand *Dimroth*[2]) in dem Kuppelungsprodukt aus p-Nitrophenol und p-Brom-phenyl-diazoniumchlorid ein zu näherer Untersuchung geeignetes Objekt.

Er hatte einen leicht zersetzlichen Körper erhalten, der mit Naphtol und Naphtylamin intensiv kuppelte. p-Nitrophenol wurde dabei wieder in Freiheit gesetzt. *Dimroth* faßte diese Verbindung als einen Diazoäther auf und formulierte dessen Zersetzung folgendermaßen:



Durch trocknes Erhitzen auf 80° konnte die Umlagerung in den isomeren wahren Azokörper bewirkt werden:





1) B. *17*, 338 (1884).
2) B. *41*, 4017 (1908).

Auwers[1]) wies darauf hin, daß solche Verbindungen häufig an halogenierten Phenolen ohne freie Ortho- und Para-Stellungen entstehen, war jedoch der Ansicht, daß diese Körper, die vorzugsweise aus stark sauren Phenolen entstehen, eher als Diazoniumsalze aufzufassen seien. Die Bildung solcher Azoverbindungen würde sich dann nach folgendem Schema gestalten:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N{=}N{-}OH \\ +\,C_6H_5{-}OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5{-}\underset{\displaystyle C_6H_5{-}O}{\underset{|}{N}}{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5{-}\underset{\displaystyle C_6H_5{-}O}{\underset{|}{N}}{\equiv}N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + H_2O. \end{array}$$

Auwers ließ dabei die Frage offen, ob die Bildung solcher Zwischenprodukte regelmäßig stattfinde, da der Reaktionsverlauf von dem wechselnden Charakter der beiden Komponenten abhängen könne.

Nach einer anderen möglichen Auffassung addiert sich bei der Kuppelung die Diazoverbindung an das Phenol in 1—4 oder 1—2 Stellung.

Nach *Auwers* würde damit der Kuppelungsprozeß in Analogie zu den bekannten Bildungsweisen der aromatischen Oxyalkohole, Oxyaldehyde und gewisser hydroaromatischer Ketone treten, wie es die folgenden Gleichungen erkennen lassen.

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}OH + C_6H_5{-}OH \;\ggg\!\rightarrow\; C_6H_5{-}N{=}N{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{/}{C_6}}\underset{\displaystyle OH}{\underset{\backslash}{H_4}}{-}OH$$

$$\ggg\!\rightarrow\; C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OH + H_2O.$$

$$C_6H_5{-}OH + CH_2(OH)_2 \;\ggg\!\rightarrow\; HO{-}\underset{\displaystyle HO}{\underset{/}{C_6}}\underset{\displaystyle H}{\underset{\backslash}{H_4}}{-}CH_2OH$$

$$\ggg\!\rightarrow\; HO{-}C_6H_4{-}CH_2OH + H_2O.$$

$$C_6H_5OH + CHCl_3 \;\ggg\!\rightarrow\; HO{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{/}{C_6}}\underset{\displaystyle H}{\underset{\backslash}{H_4}}{-}CHCl_2$$

$$\ggg\!\rightarrow\; HCl + HO{-}C_6H_4{-}CHCl_2 \;\ggg\!\rightarrow\; HO{-}C_6H_4{-}CHO.$$

---

1) B. *41*, 4304 (1908).

Man neigt ja überhaupt jetzt zu der Annahme, daß den meisten Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen Additionsprozesse vorausgehen. Im Benzolkern vorhandene Substituenten erhöhen oder vermindern dabei die Anlagerungsfähigkeit der Doppelbindungen, sei es daß es sich um eine Addition in der 1,2-Stellung oder um solche an die Enden eines konjugierten Systems handelt.

Von allen Substituenten erhöht nun die Hydroxylgruppe die Additionsgeschwindigkeit am meisten und zwar sowohl bei aromatischen wie bei aliphatischen Verbindungen. *K. H. Meyer*[1]) bezeichnet neuerdings diese Wirkung des Hydroxyls als „Aktivierung" der Doppelbindung. Aber auch Alkoxylgruppen wirken in gleicher Weise, wenn auch weniger kräftig. Es gelang nun *K. H. Meyer* nachzuweisen, daß im Gegensatz zu der bisherigen Anschauung auch die Äther der Phenole zur Kuppelung mit Diazoverbindungen befähigt sind. Da in diesem Fall die Kuppelung nur durch direkte Addition erklärt werden könne, glaubt dieser Forscher, daß auch die freien Phenole in der Regel in gleicher Weise kuppeln, das *Dimroth*'sche Schema also nur in einigen Fällen gilt.

Dieser Schluß ist jedoch nicht zwingend, denn der Vorgang, der bei den Phenoläthern infolge deren Konstitution der allein denkbare ist, braucht deswegen noch nicht für die Phenole zu gelten, bei denen andere Möglichkeiten gegeben sind.

So nimmt man ja auch analog bei der Kuppelung primärer und sekundärer Amine allgemein die Zwischenstufe eines Diazoaminobenzols an, während tertiäre Amine unmittelbar Aminoazokörper geben sollen.

Eine weitere Analogie im Verhalten der tertiären Amine und der Phenoläther liegt wohl auch darin, daß beide nur

---

1) A. *398*, 66 (1913).

nach der Para-Stellung glatt kuppeln, worauf später noch näher einzugehen sein wird.

Das Wahrscheinlichste dürfte sein, daß bei der Kuppelungsreaktion direkte Addition und Substitution über den Sauerstoffazokörper nebeneinander hergehen, wobei je nach der Natur der Komponenten und den äußeren Bedingungen der eine oder der andere Reaktionsverlauf vorherrschen kann.

Über den Einfluß von Substituenten auf die Kuppelung liegen zusammenfassende Betrachtungen in der Literatur nicht vor, obwohl Einzelbeobachtungen auf diesem Gebiet, namentlich in den Kreisen der Technik, in großer Zahl bekannt sind.

Einiges darüber möge im Folgenden kurz gesagt werden.

Der Grundkörper, das Phenol, liefert beim Kuppeln in alkalischer Lösung mit der molekularen Menge Diazolösung in glatter Reaktion den Monoazokörper. Mit der doppelten Menge des Diazosalzes in Reaktion gebracht gibt es leicht die Disazoverbindung. Die Einführung eines dritten Azorestes[1]) in die zweite Ortho-Stellung gelingt, wenn man in stärkerer Konzentration arbeitet.

Bei dem homologen p-Kresol ist es bisher noch nicht gelungen, direkt zwei Azoreste in die beiden Ortho-Stellungen einzuführen.

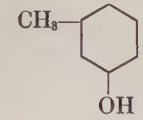
Als *Nölting* und *Kohn*[2]) o-Kresol mit Diazoniumchlorid in Reaktion brachten, beobachteten sie, daß unter den Bedingungen, die beim Phenol glatte Kuppelung zum Monoazokörper gestatteten, beim o-Kresol schon als Nebenprodukt der Disazokörper gebildet wurde. Noch größer

---

1) *G. Heller*, J. pr. (2) *76*, 58 (1907); *77*, 189 (1908); *81*, 184 (1910); *Grandmougin* und *Freimann*, J. pr. (2) *78*, 384 (1908); B. *40*, 2663 (1907); *Vignon*, C. 08, II, 2004. Bl. (4) *3*, 1030.

2) B. *17*, 366 (1884).

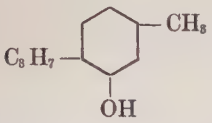
war diese Neigung zur Bildung der Disazoverbindung beim m-Kresol:



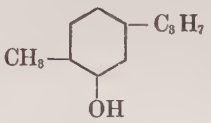
Doch war es möglich, unter Anwendung größerer Verdünnung reine Monoazokörper zu erhalten[1]).

Von den höheren homologen Phenolen liegen nur über Thymol (I) und Carvacrol (II) Beobachtungen vor.

I.

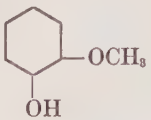


II.



Nach *Mazzara* und *Pozzetto*[2]) bilden diese beiden schon bei Anwendung der einfach molekularen Menge der Diazolösung mit großer Leichtigkeit Disazokörper. Auch *H. Goldschmidt*[3]) beobachtete beim Thymol eine äußerst große Reaktionsgeschwindigkeit, als er die Kupplungsgeschwindigkeit messen wollte.

Auch Substitution durch Methoxyl in Ortho- oder Meta-Stellung erhöht die Kuppelungsfähigkeit des Phenols. So bildet z. B. Guajakol



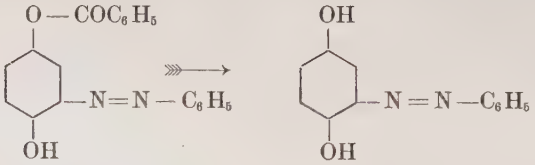
bei Anwendung molekularer Mengen der Komponenten ebenfalls sehr leicht den Diskörper[4]).

1) *H. Goldschmidt,* B. *33,* 893 (1900).
2) Gaz. *15,* 32 u. 214 (1885).
3) B. *33,* 907 (1900).
4) *Jacobson, Jaenicke, F. Meyer,* B. *29,* 2685 (1896).

Von den Dioxybenzolen sind nur die Meta-Derivate unter den gewöhnlichen Bedingungen zur Kuppelung befähigt. Da sich im Resorcin die beiden Hydroxylgruppen in ihrem Einfluß unterstützen, ist ein äußerst großes Bestreben zur Disazobildung erklärlich. *Liebermann* und *v. Kostanecki*[1]) beobachteten so, als sie Resorcin mit der molekularen Menge Benzoldiazoniumchlorid in Reaktion brachten, unter verschiedenen Bedingungen, die Bildung des Disazokörpers in einer Menge von 25% bis sogar 66%.

Aus Brenzkatechin kann man einen Azokörper nur erhalten, wenn man die Kuppelung in konzentrierter alkoholisch-alkalischer Lösung vornimmt[2]).

Hydrochinon kann man dagegen überhaupt nicht direkt zur Kuppelung bringen. Sein Monobenzoat kuppelt allerdings glatt und aus diesem Kuppelungsprodukt kann man durch Verseifen leicht den freien Azokörper erhalten[3]):



In Meta-Aminophenolen greift die Azogruppe zuerst scheinbar immer in die Para-Stellung zur Aminogruppe ein. Der Eintritt eines zweiten Azorestes in Para-Stellung zum Hydroxyl erfolgt weiterhin nur träge[4]).

Darüber, wie sich Ortho-Aminophenole bei der Kuppelung verhalten, liegen Beobachtungen nicht vor. Para-Aminophenol ist nach *Woroshtzow* zur Kuppelung nicht befähigt[5]).

---

1) B. *17*, 880 (1884).

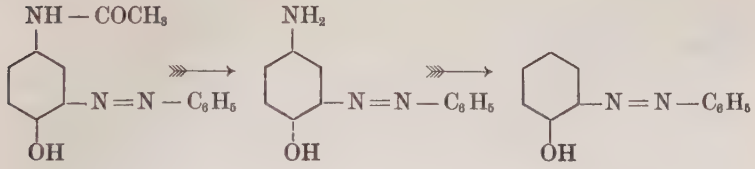
2) *Witt*, B. *26*, 1072 (1893).

3) *Witt*, B. *26*, 1908 (1893).

4) Vgl. *C. Bülow* und *W. Wolfs*, B. *31*, 488 und 2775 (1898).

5) J. pr. (2) *84*, 529 (1911).

Acetyliert man jedoch die Aminogruppe und nimmt ihr so ihre Wirksamkeit, so bildet sich leicht die Ortho-Oxyazoverbindung[1]). Nach Abspaltung der Acetylgruppe kann man die Aminogruppe leicht über die Diazoverbindung eliminieren. Es ist so ein Weg gegeben zur Herstellung des Ortho-oxyazobenzols, das durch direkte Kuppelung nur in äußerst geringen Mengen erhalten werden kann.



Substitution durch Halogene im Kern setzt die Kuppelungsfähigkeit des Phenols herab. Aus p-Chlorphenol erhält man zwar in stark alkalischer Lösung die Azoverbindung[2]); o-Chlorphenol und noch mehr die Meta-Verbindung sollen jedoch nur in sehr schlechter Ausbeute der Kuppelung zugängig sein[3]).

Im allgemeinen schwächen negative Substituenten im Benzolkern die Kuppelungsfähigkeit. Besonders erschweren para-ständige ungesättigte Gruppen den normalen Verlauf der Reaktion.

Von der p-Oxybenzoesäure nahm man lange Zeit an, daß sie überhaupt nicht durch Kuppelung Azoderivate liefern könne. Indeß gelang es *E. Grandmougin* und *Freimann*, das Entstehen von Benzolazo-p-oxybenzoesäure beim Kuppeln in soda- oder ätzalkalischer Lösung nachzuweisen[4]). In der Hauptsache wird aber dabei die Karboxylgruppe abge-

---

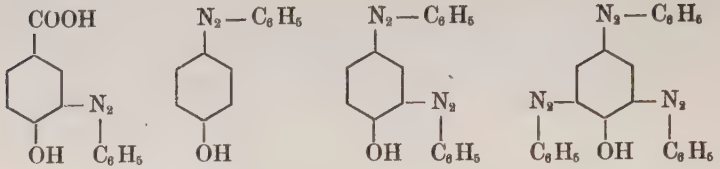
1) J. pr. (2) *84*, 529 (1911).

2) *M. Krause*, B. *32*, 126 (1899).

3) *R. C. Farmer* und *A. Hantzsch*, B. *32*, 3098 (1899); *W. J. Wohlleben*, B. *42*, 4372 (1909).

4) J. pr. (2) *78*, 402 (1908).

spalten, es entstehen Azoderivate des Phenols: Mono-, Dis- und in ätzalkalischer Lösung auch Trisbenzolazophenol:



Nach Beobachtungen derselben Forscher läßt sich mit p-Oxybenzoesäureäthylester in Sodalösung glatte Kuppelung erreichen[1]). Durch Ätzalkali wird dagegen der Ester teilweise verseift. Läßt man 2 Mol Diazolösung auf den Ester einwirken, so findet auch hier Abspaltung der Karbäthoxylgruppe statt und es entsteht vorwiegend Phenoldisazobenzol.

Mit p-Oxybenzol-sulfosäure geht die Kombination in ätzalkalischer Lösung ebenfalls nicht oder sehr schlecht. Dagegen erhält man das Azoderivat beim Kuppeln in Sodalösung leichter[2]).

Durch eine para-ständige Nitrogruppe wird der Eintritt des Azorestes in den Phenolkern so erschwert, daß sich zunächst nur ein unbeständiger Sauerstoff-Azokörper bildet[3]). Erst durch Erhitzen auf 80° kann dieser, wie bereits erwähnt, in den wahren Azokörper umgelagert werden.

Die Aldehydgruppe übt wohl die am stärksten hindernde Wirkung aus. 3-Methyl-p-oxybenzaldehyd (I) kuppelt ebensowenig wie der einfache p-Oxybenzaldehyd[4]). Auch der isomere Aldehyd (II) scheint nicht zur Kuppelung befähigt

1) J. pr. (2) 77, 115 (1908).

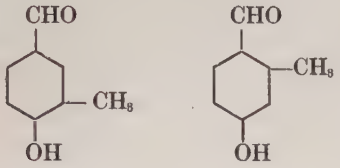
2) *Schultz* und *Ichenhäuser*, J. pr. (2) *17*, 115 (1908).

3) *Grieß*, B. *17*, 338 (1884); *Dimroth*, B. *41*, 4017 (1908).

4) *W. Borsche*, B. *34*, 2094 (1901).

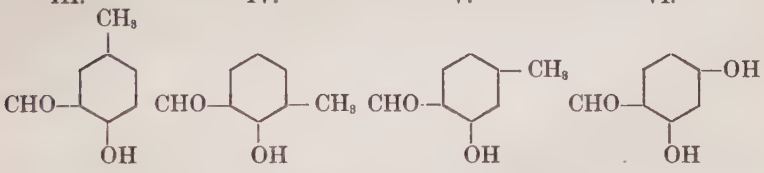
zu sein, wiewohl letzteres noch nicht sicher entschieden werden konnte.

I. II.

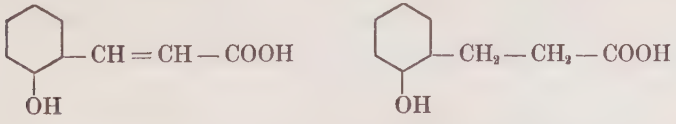


In Ortho-Stellung hindert die Aldehydgruppe dagegen nur die Besetzung der zweiten Ortho-Stelle. p-Homosalicylaldehyd kuppelt nicht (III), wohl aber reagieren die beiden anderen Isomeren (IV, V) normal gegen Diazolösung wie auch der einfache Salicylaldehyd.

III. IV. V. VI.



Resorcylaldehyd (VI) kuppelt sogar außerordentlich glatt, doch läßt sich wegen der Empfindlichkeit des Reaktionsproduktes schlecht eine einheitliche Substanz isolieren. *W. Borsche*[1]) konnte auch zeigen, daß ungesättigte Seitenketten in der Ortho-Stellung die Kuppelung nicht hinderten. Cumarsäure reagierte ebenso wie die gesättigte Mellilotsäure:

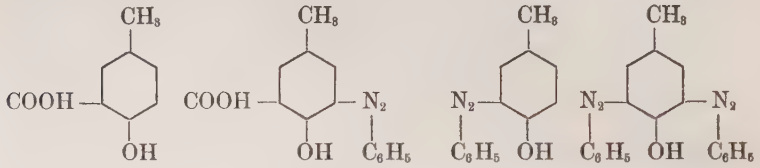


Ebenso geben Phenole glatt Monoazokörper, die in Ortho-Stellung durch andere ungesättigte Gruppen, wie die Nitro-, Sulfo- oder Karboxyl-Gruppe substituiert sind.

1) B. *34*, 2094 (1901).

Zwar reagiert o-Nitrophenol nur träge[1]), Salicylsäure gibt dagegen sogar leicht einen Disazokörper, ebenso ihr Methylester[2]). Aus dem Phenylester konnten *Grandmougin* und *Freimann* zwar nicht die Disazoverbindung erhalten. Sie glauben aber, daß dies nur dadurch verhindert wurde, daß der sehr schwer lösliche Monoazokörper durch Ausfallen sich der weiteren Kuppelung entzog.

Puxeddu, der die Azoverbindungen aus den Kresotinsäuren untersuchte, beobachtete bei der p-Kresotinsäure neben der normalen Verkuppelung Verdrängung des Karboxyls und Bildung von Mono- und Disbenzolazo-p-kresol[3]).



Eine Aldehydgruppe in Meta-Stellung scheint die Kuppelung zu verhindern. Versuche mit m-Oxybenzaldehyd waren bisher erfolglos[4]). Dagegen reagiert auffälligerweise m-Oxybenzoesäure äußerst glatt mit Diazoverbindungen; sie gibt sogar auch, ähnlich dem Resorcin, zwei isomere Disazokörper[5]).

Einen Beitrag zur Kenntnis des Einflusses der Substituenten auf die Kuppelung soll auch diese Arbeit liefern, die einem Zufall ihre Entstehung verdankt.

---

1) *Nölting,* B. *20,* 2997 (1887).

2) *Grandmougin* und *Freimann,* J. pr. (2) *78,* 396 (1908).

3) Gaz. *37,* (1), *82* (1907).

4) *W. Borsche,* B. *34,* 2094 (1901).

5) *Grandmougin* und *Freimann,* J. pr. (2) *78,* 407 (1908).

Bei Untersuchungen über die Wanderungsfähigkeit von Säureresten bei der Spaltung acylierter Ortho-oxyazokörper wollte *von der Heyden*[1]) unter anderem auch den einfachsten Azokörper des p-Äthylphenols darstellen. Er erhielt jedoch bei Anwendung molekularer Mengen von Phenyldiazoniumchlorid und Phenol, ja selbst bei Phenol-Überschuß, einen Disazokörper. Dies schien ihm umso merkwürdiger, als das homologe p-Kresol, wie erwähnt, überhaupt nicht, oder zum mindesten nur sehr schwierig, einen Disazokörper gibt.

Bei der Nachprüfung dieser auffälligen Tatsache wurde ebenfalls der Disazokörper erhalten. Man erkannte dann aber bald, daß er ein Derivat des p-Xylenols war. Das käuflich bezogene, aus Teeröl isolierte, angeblich reine Äthylbenzol, aus dem durch Sulfurieren und Kalischmelze das Phenol hergestellt worden war, mußte also in der Hauptsache p-Xylol gewesen sein.

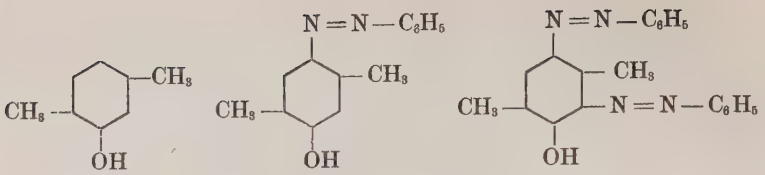
Aus reinem p-Äthylphenol, das durch das Tetrabromprodukt nach *Zincke* als solches bestätigt wurde, konnte man dann, wie zu erwarten, den Oxyazokörper leicht gewinnen. Noch eine Azogruppe in den Kern einzuführen gelang mir nicht.

Das p-Äthylphenol verhielt sich also genau so wie sein niedrigeres Homologe. Die große Neigung zur Bildung von Disazokörper kommt dagegen dem p-Xylenol zu.

Bei o- und m-Kresol, die ebenfalls leicht Disazoverbindung geben, kann man durch passende Konzentration und langsames Zugeben der einfach molekularen Menge Diazolösung die Bildung des Disbenzolazokresols verhindern. Das p-Xylenol lieferte jedoch unter denselben Versuchsbedingungen noch reichlich Disazoprodukt.

---

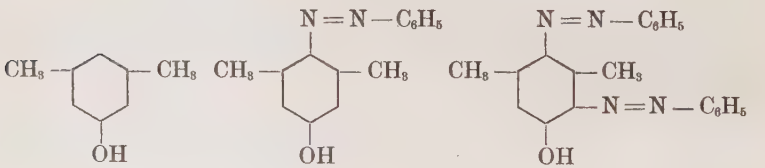
1) Dissert. Greifswald 1908.



Auch beim Kuppeln in sodaalkalischer Lösung erhielt man neben Mono- beträchtliche Mengen Disverbindung. Hingegen konnte in alkoholisch-wässriger Lösung unter Zusatz von Natriumacetat aus dem Phenol fast reiner Monoazokörper erhalten werden.

Diese auffallende Kuppelungsfähigkeit des p-Xylenols regte dazu an, auch die isomeren Phenole nach dieser Richtung hin zu prüfen.

Beim s. m-Xylenol konnte man zunächst feststellen, dass es ein ähnlich großes Bestreben zur Bildung von Disazokörper besitzt wie das p-Derivat.



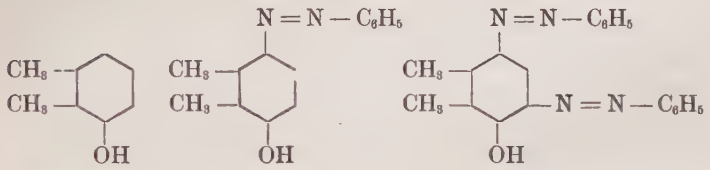
Ferner untersuchte man bei diesem Körper, in welcher Weise der Reaktionsverlauf von der Konzentration und der Menge des Alkalis abhängt.

So erhielt man z. B. unter denselben äußeren Bedingungen aus 2 gr Xylenol und der äquimolekularen Menge Diazobenzolchlorid unter Änderung der Konzentration und der Alkalimenge folgende Gewichtsmengen an Mono- und Disazoverbindung:

Phenol	NaOH	Wasser	Entstandener Mono-Körper	Entstandener Dis-Körper
2 gr	2 gr	100 ccm	1,2 gr	2,0 gr
2 „	2 „	200 „	1,8 „	1,2 „
2 „	2 „	400 „	2,45 „	0,65 „
2 „	4 „	400 „	2,25 „	0,8 „

Man sieht, daß mit zunehmender Verdünnung die Bildung des Monoazokörpers in den Vordergrund tritt. Die Bildungsgeschwindigkeit des Disazokörpers aus dem Monoderivat ist also ähnlich groß wie die des Monoazokörpers aus dem freien Phenol, doch nimmt mit steigender Verdünnung die erstere rascher zu.

Geringer war die Neigung, Disazokörper zu bilden, beim vic. o-Xylenol.



Unter den normalen Bedingungen erhielt ich nur ganz wenig Disazokörper neben Benzolazo-o-xylenol. Der Monoazokörper war aber größtenteils bei der Reaktion abgeschieden worden. Um die Bildungsmöglichkeit für den Disazokörper zu verbessern, wurde in einem Versuch die Ausscheidung des Monoazokörpers durch Alkoholzusatz verhindert. Zwar bildete sich so in der zur Hälfte aus wässrigem Alkali bestehenden Lösung etwas mehr Diskörper, doch blieb die Menge hinter der des p- und des s. m-Xylenols noch sehr zurück.

Die verschiedene Leichtigkeit, mit der die drei isomeren Xylenole Disazokörper bilden, ergibt sich aus der folgenden kleinen Tabelle, in der die Mengen Mono-

und Disazokörper verzeichnet sind, die entstanden, wenn je 1 gr der drei Xylenole unter möglichster Einhaltung gleicher Bedingungen mit 1 gr Natronlauge in 100 ccm Flüssigkeit gelöst und mit einem Mol Diazobenzolchlorid gekuppelt wurden:

		Monoazokörper	Disazokörper
p-Xylenol:	1:1:100 Wasser	0,8 gr	0,7 gr
s. m-Xylenol:	1:1:100 Wasser	1,0 „	0,6 „
	(1:1:100 50% Alkohol	1,1 „	0,55 „)
vic. o-Xylenol:	1:1:100 Wasser	1,4 „	0,1 „
	(1:1:100 50% Alkohol	1,25 „	0,3 „)

Beiläufig sei bemerkt, daß das p-Benzolazo-o-xylenol in zwei Formen kristallisiert. In orangeroten Prismen vom Schmelzpunkt 125—126° erhielt man es, wenn man es aus wässrigem Methylalkohol oder Ligroin langsam auskristallisieren ließ. Durch schnelleres Abkühlen schied es sich hingegen aus Ligroin in gelben Kristallen aus, die bei 119° schmolzen. Die an sich nicht wahrscheinliche Annahme, daß es sich bei dem niedriger schmelzenden Produkt um Kristall-Wasser oder -Ligroin handeln könne, wurde dadurch ausgeschlossen, daß der Körper auch nach längerem Erhitzen mit Trockenschrank auf 115° sich nicht veränderte.

Um zu prüfen, ob allgemein durch die Einführung von Alkylen die Kuppelungsfähigkeit des Phenols ähnlich wie bei jenen Xylenolen gesteigert wird, untersuchte ich noch Thymol und Carvacrol, die nach älteren Angaben bei Anwendung äquimolekularer Mengen stets Disbenzolazoderivate neben Monoverbindungen liefern sollten.

Als ich diese beiden Körper unter Einhaltung derselben Bedingungen wie bei den Xylenolen mit einem Mol Diazolösung zur Reaktion brachte, fand ich in der Tat, daß auch bei ihnen ein gleich großes Bestreben zur Bildung

der Disazokörper vorhanden war. Mono- und Disverbindungen entstanden im ähnlichen Mengenverhältnis wie bei der Kuppelung des p-Xylenols.

Die große Reaktionsfähigkeit der Xylenole und ihrer Homologen beruht nur auf der Anwesenheit zweier Alkyle. Denn ersetzt man die eine Methylgruppe z. B. des p-Xylenols durch eine negative Gruppe, so verschwindet sie.

m-Kresotinsäure, m-Kresotinsäureäthylester und o-Nitro-m-Kresol liefern zwar in glatter Reaktion den Monoazokörper, doch konnte ich unter den von mir innegehaltenen Bedingungen keine weitere Azogruppe in die noch freie Ortho-Stellung einführen.

Der reaktionsfördernde Einfluß der Methylgruppen läßt sich auch noch auf andere Weise zeigen.

Während ich mit den beschriebenen Versuchen beschäftigt war, erschien die bereits erwähnte Arbeit von *K. H. Meyer*[1]), in der er zeigte, daß auch Phenoläther zur Kuppelung befähigt sein können.

Da früher Kuppelungsversuche mit Anisol und einigen anderen Phenoläthern kein Resultat ergeben hatten, nahm man bisher an, daß anders wie Amine und tertiäre Amine, die Phenole durch Ätherbildung das Kuppelungsvermögen verlieren.

Bei den einfachsten Phenoläthern konnte auch *K. H. Meyer* keine glatte Kuppelung erzielen. Vielmehr trat diese erst leicht ein, wenn die Methoxylgruppe des Anisols noch durch eine oder zwei derartige Gruppen in meta-Stellung unterstützt wurde. Aus Resorcindimethyläther und Phloroglucintrimethyläther erhielt er in sehr guter Ausbeute unter geeigneten Bedingungen die gewünschten Azokörper. Daß auch die Äther mancher einbasischer Phenole so reagieren, konnte er am äußerst leicht kuppelnden α-Naphtolmethyläther erweisen.

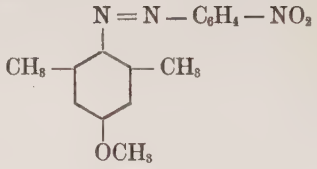
---

1) A. *398*, 74 (1913).

Bei der großen Reaktionsfähigkeit der mehrfach genannten drei Xylenole erschien es nunmehr nicht ausgeschlossen, daß auch ihre Äther leicht kuppeln würden, und ich stellte daher Versuche in dieser Richtung an.

Als Kuppelungskomponente benutzte ich wie *K. H. Meyer* die Diazoverbindung aus p-Nitranilin, die mir in dem technischen Azophorrot der Höchster Farbwerke zur Verfügung stand. Wegen der großen Beständigkeit eignet sich diese Verbindung auch sehr für Kuppelungen, die langsam verlaufen.

Der Methyläther des s. m-Xylenols reagierte mit der molekularen Menge Diazolösung in 50% igem Eisessig unter Zusatz von etwas Natriumacetat äußerst glatt unter Bildung des Körpers:



Dasselbe Produkt erhielt ich auch durch Methylieren des bereits bekannten p-Nitro-p-benzolazo-s. m-xylenols mittels Dimethylsulfat.

Auch die Methyläther des p- und des vic. o-Xylenols gaben, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit, die reinen Kuppelungsprodukte. Doch war selbst nach 14tägigem Stehen unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen die Kuppelung noch nicht völlig beendet.

Über die verschiedenen Geschwindigkeiten der Kuppelung gibt die folgende Tabelle eine Übersicht. Eingetragen sind die Mengen der Azokörper, die sich in bestimmten Zeiträumen unter denselben Bedingungen aus 1,7 gr Äther gebildet hatten.

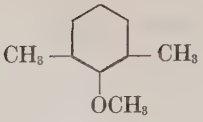
	12 Stund.	1 Tag	Nach weiteren 3 Tgn.	5 Tgn.	7 Tgn.	15 Tgn.
s. m-Xylenol:	1,65 gr	+0,55 gr	+0,55 gr	—	—	—
p-Xylenol:	0,2 „	—	+0,75 „	+0,35 gr	+0,3 gr	+0,2 gr
vic. o-Xylenol:	—	+0,3 „	+0,15 „	+0,15 „	+0,15 „	+0,5 „

Das Derivat aus dem s. m-Xylenol war am tiefsten, nämlich violett gefärbt, der Azokörper aus dem Para-Isomeren sah blaurot aus, und der aus dem vic. o-Xylenolmethyläther zeigte ziegelrote Farbe.

Vielleicht darf man aus diesen Farbunterschieden gemäß neueren Anschauungen auf einen verschiedenen Sättigungsgrad in den drei isomeren Phenoläthern schließen und damit auch die ungleiche Kuppelungsfähigkeit in Zusammenhang bringen. Denn die am tiefsten gefärbte Verbindung entsteht aus dem am raschesten kuppelnden Äther und umgekehrt.

Nach dem günstigen Verlauf dieser Versuche prüfte ich das Verhalten des Anisols nach, mußte mich aber davon überzeugen, daß dieser Äther tatsächlich praktisch indifferent gegen Diazoverbindungen ist. Zwar war nach wochenlangem Stehen der Komponenten in essigsaurer Lösung ein geringer Niederschlag entstanden, doch ergab ein Parallelversuch unter Weglassung des Anisols, daß sich aus dem Azophorrot während dieser Zeit auch geringe Mengen eines alkalilöslichen Zersetzungsproduktes gebildet hatten. Der o-Kresolmethyläther war ebenfalls nicht zur Kuppelung befähigt. Doch eine metaständige Methylgruppe erleichterte den Eingriff der Azogruppe so, daß ein gutes Kuppelungsprodukt isoliert werden konnte. Allerdings war die Bildungsgeschwindigkeit noch geringer als beim vic. o-Xylenolmethyläther.

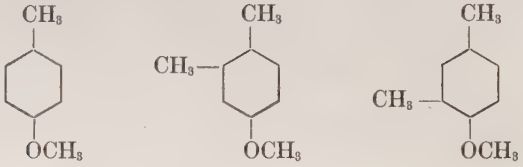
Die Besetzung einer Metastellung durch Methyl erwies sich als notwendig, denn der vic. m-Xylenolmethyläther:



zeigte sich ebensowenig zur Kuppelung geeignet, wie der o-Kresolmethyläther.

Die Kuppelung mit Phenoläther scheint aber nur in Para-Stellung zum Methoxyl zu erfolgen.

Denn ich vermochte weder den p-Kresolmethyläther noch die Äther des as. o- und m-Xylenols zur Kuppelung zu bringen.

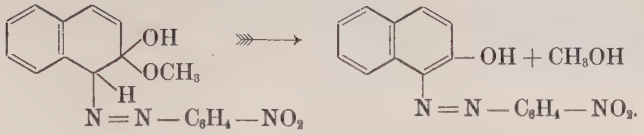


Ebensowenig konnte ich in den durch so große Bildungsleichtigkeit ausgezeichneten Azokörper des s. m-Xylenolmethyläthers eine weitere Azogruppe einführen.

Analog reagieren ja tertiäre Amine, die in Para-Stellung substituiert sind, meist gar nicht mit Diazoverbindungen. Zu einer Dimethylaminogruppe in Ortho-Stellung tritt der Azorest nur dann, wenn ihn eine andere dazu para-ständige Alkylaminogruppe dahinweist.

K. H. Meyer glaubt zwar, beim β-Naphtolmethyläther Kupplung bemerkt zu haben. Indessen konnte von mir bei einer Nachprüfung keine Kupplung konstatiert werden. Es schieden sich zwar bei längerem Stehen geringe Mengen eines Azokörpers aus, dieser erwies sich aber als alkalilösliches Derivat des freien Naphtols. Da in einem Kontrollversuch keine Verseifung bemerkt wurde, muß diese geringe Verseifung durch das Azophorrot

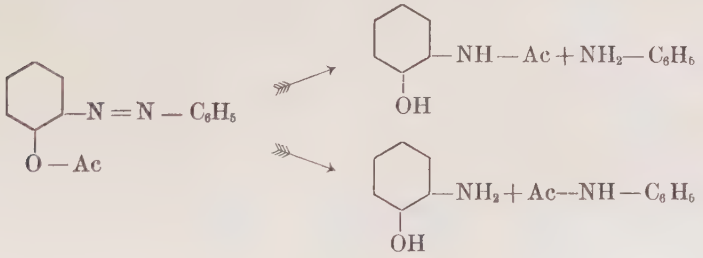
verursacht worden sein. Nach *K. H. Meyer* darf man wohl annehmen, daß primär eine Anlagerung der Diazoverbindung erfolgte, dann aber Methylalkohol statt Wasser austrat.



Zum Schluß seien noch einige Versuche kurz besprochen, die ich als Ergänzung früherer Arbeiten an dem von mir gesammelten Material angestellt habe.

Bei seinen systematischen Untersuchungen über die Wanderungsfähigkeit von Säureresten in den Molekülen organischer Verbindungen hat *Auwers* u. a. auch das Verhalten acylierter Ortho-Oxyazoverbindungen gegen reduzierende Mittel studiert[1]).

Es konnte festgestellt werden, daß die O-Acylderivate bei der reduktiven Spaltung ganz allgemein vier Spaltprodukte geben im Sinne des Schemas:

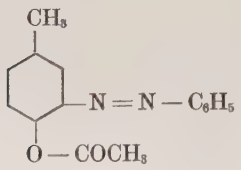


In einem Teil der Moleküle, und zwar dem größeren, wandert also während der Spaltung der Säurerest vom

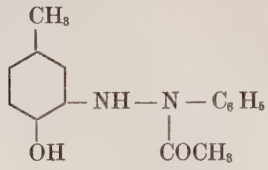
1) A. *332*, 159 (1904); *359*, 336 (1908); *360*, 1 (1908); *365*, 278 (1909).

Sauerstoff zum Stickstoff. Aber schon bei der ersten Stufe dieses Prozesses, d. h. bei der Reduktion der Azoverbindungen zu den entsprechenden Hydrazoderivaten konnte in einigen Fällen die gleiche Wanderung des Säurerestes festgestellt werden. Beispielsweise erhielt man bei vorsichtigem Arbeiten aus dem Azokörper I die Hydrazoverbindung II.

I.



II.

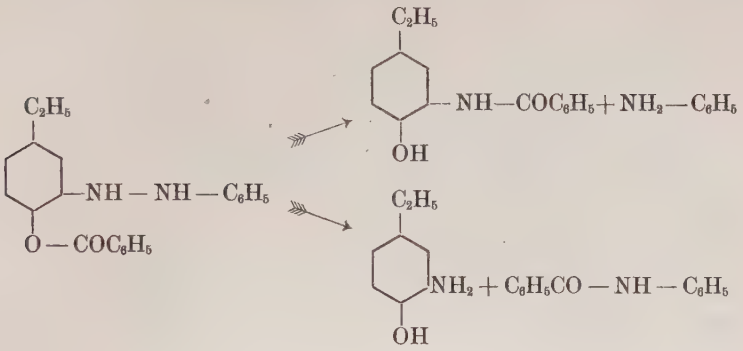


Auffallenderweise wird jedoch diese Wanderung durch den Eintritt von Substituenten in einem der beiden Kerne in der Regel verhindert. Nur eine Ausnahme von dieser letzten Regel wurde beobachtet: ein para-ständiges Methyl in einem der beiden Kerne vermag zwar die Wanderungsfähigkeit des Benzoylrestes zu verhindern, nicht aber die des leichteren Acetylrestes. Ob homologe Alkyle in gleicher Stellung ebenso wirken wie Methyl, war noch eine offene Frage.

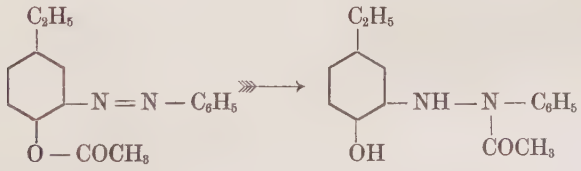
Ich reduzierte daher das Benzoat und Acetat des Benzolazo-p-äthylphenols und fand, daß auch hier in den entstandenen Hydrazokörpern der Benzoylrest am Sauerstoff haften bleibt, dagegen die Wanderung des Acetylrestes durch die para-ständige Äthylgruppe ebensowenig gehindert wird, wie durch Methyl.

Das Benzoat des Benzolazo-p-äthylphenols reduzierte ich mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung. Der Hydrazokörper erwies sich durch seine Unlöslichkeit in Alkali als O-Ester.

Die weitere Reduktion lieferte, wie demnach zu erwarten, die vier Spaltprodukte:



Das Acetat wurde nach den Angaben von *H. Goldschmidt* und *Brubacher*[1]) mittels Natriumamalgam reduziert. Alkalilöslichkeit erwies die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe.



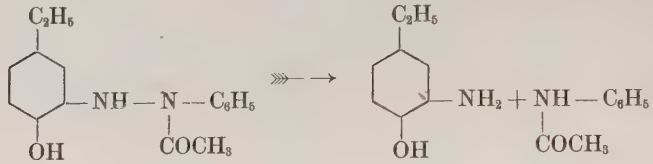
Bei schnellem Arbeiten konnte das Hydrazoacetat aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern wieder unverändert zurückgewonnen werden.

Bei der schwachen Reduktion war also der Acetylrest von Sauerstoff an das β-ständige Stickstoffatom gewandert.

Dies wurde auch noch durch die weitere reduktive Spaltung des Hydrazoacetates mittels Zinkstaub und Salmiak erwiesen. Es entstand dabei nämlich nicht die

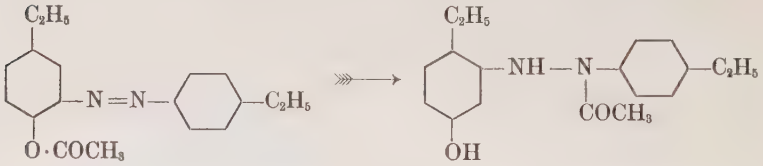
1) B. *24*, 2304 (1891).

geringste Menge von Anilin, ein Beweis, daß das Ausgangsmaterial ein N-Acetat war, dessen Reduktion nach dem Schema:



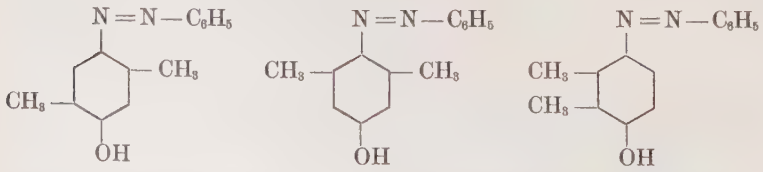
verlief.

Diese Wanderungsfähigkeit des Acetylrestes bei der Reduktion zum Hydrazokörper blieb auch dann noch bestehen, als auch noch in dem sauerstoffreien Teil des Moleküls eine para-ständige Äthylgruppe eingeführt wurde. Das Acetat des p-Äthylbenzolazo-p-äthylphenols gab bei der Reduktion einen in Alkali löslichen Hydrazokörper, der auch durch Ansäuern aus der alkalischen Lösung unverändert wieder zurückgewonnen werden konnte:



Zur Charakterisierung der anderen Monoazokörper der untersuchten Xylenole stellte ich die Benzoate dar, die ich dann noch reduzierte.

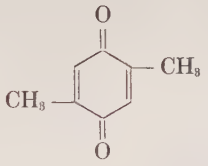
Leicht waren die drei Monoazokörper



durch weitere Kupplung in die Disazokörper überzuführen.

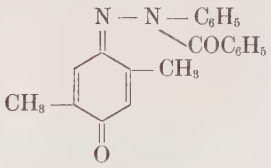
Um das erhaltene Benzolazo-p-xylenol indirekt als Para-Azokörper zu erweisen, suchte ich den Ortho-Oxyazokörper darzustellen durch Kondensation des o-Aminoxylenols mit Nitrosobenzol. Durch Nitrieren des p-Xylenols mit Eisessig-Salpetersäure gewann man den Ortho-Nitrokörper, im Gegensatz zu älteren Angaben in Kristallen, die bei 34—35° schmolzen. Durch elektrolytische Reduktion wurde er in das salzsaure Salz des Amins übergeführt. Die Kondensationsversuche mit Nitrosobenzol in Eisessiglösung schlugen jedoch fehl.

Als Nebenprodukt bei der Nitrierung des p-Xylenols war p-Xylochinon:



erhalten worden, das ich nun zur Charakterisierung meines Azokörpers als eines Para-Produktes heranzog.

Ich kondensierte es mit as.-Benzoylphenylhydrazin nach den Angaben von *Mc Pherson*[1]) für die gleiche Reaktion beim einfachen Chinon und erhielt so das p-Xylochinon-benzoylphenylhydrazon:

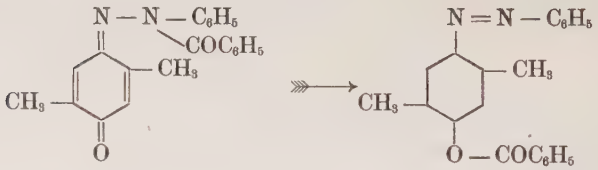


1) B. *28,* 2415 (1895) vergl. *Willstätter,* B. *40,* 1432 (1907); *Auwers,* A. *369,* 239 (1909).

An dieser Verbindung konnte man das Auftreten einer weniger beständigen gelben und einer roten Modifikation beobachten. Durch Umkristallisieren aus Äther oder wässrigem Methylalkohol ging die gelbe Modifikation vom Schmelzpunkt 122—124° in die rote vom Schmelzpunkt 154—155° über.

Nach *Willstätter*[1]) lagert sich bekanntlich das Derivat des Benzochinons beim Schütteln der trockenen ätherischen Lösung mit Ätzkali in das Benzoat des p-Benzolazophenols um.

Übereinstimmend mit der größeren Beständigkeit der höher substituierten Chinone konnte ich jedoch auch durch sehr langes Schütteln keine völlige Umwandlung erzielen.



Auch durch Zusatz von wenig Ätzkali zur alkoholischen Lösung war anscheinend nur eine teilweise Umlagerung eingetreten.

Als ich hingegen das p-Xylochinon-benzoyl-phenylhydrazon durch Kochen mit alkoholischem Alkali verseifte, erhielt ich den bekannten echten alkalilöslichen Monoazokörper des p-Xylenols. Damit ist aber auch bewiesen, daß diese Verbindung ein Paraazokörper ist.

---

1) B. *40*, 1432 (1907).

p-Nitro-benzolazo-Derivate einiger Phenole und ihre Äther.

$-N_2-C_6H_4-NO_2$	$-OH$: Schmp.	$-OCH_3$: Schmp.	$-OC_2H_5$ Schmp.
Phenol	p (4) 213—214°[1])	157,5—158°[2])	155°[3])
o-Kresol (2—1)	p 200—201°[4])	—	—
m-Kresol (3—1)	p 162,5—163,5°[5])	137—138°*	—
p-Kresol (4—1)	p 186,5°[6])	—	—
vic. o-Xylenol (3. 2—1)	—	142—143°*	—
s. m-Xylenol (3. 5—1)	p 166,5—167,5°[7])	119—120°*	—
p-Xylenol (2. 5—1)	p 222—223°[7])	163—164°*	—
α-Naphtol	p (4) 277—279°[8]) o (2) 234—235°[10])	169°[9]) —	—
β-Naphtol	o (1) 251°[11])	128—129°[12])	186°[12])

1) *Meldola,* Soc. *47*, 658. (1885). *Nölting* B. *20*, 2997 (1887). *v. Pechmann* B. *27*, 673 (1894). *Bamberger* B. *28*, 845 (1895). *Hewitt* u. *M.* B. *31*, 2122 (98).

2) *O. Schmidt* B. *38*, 3208 (1905).

3) *Baly, Tuck, Marsden,* Soc. *97*, 1501 (1910).

4) *E. Bamberger,* B. *28*, 846 (1895). *Mehner,* J. pr. (2) *65*, 465, (1902).

5) *E. Bamberger,* Ber. *28*, 847 (1895).

6) *Auwers* u. *Rietz* A. *356*, 164 (1907).

7) *Auwers* u. *Rietz,* A. *356*, 164, 165 Anm. (1907).

8) *E. Bamberger,* B. *28*, 848 (1895). *Hantzsch,* B. *28*, 1125 (1895).

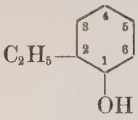
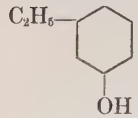
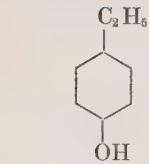
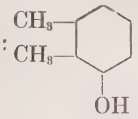
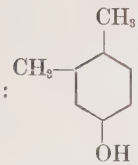
9) *K. H. Meyer,* A. *398*, 78 (1913).

10) *E. Bamberger,* B. *28*, 1894 (1895); B. *30*, 515 (1897).

11) *Meldola,* Soc. *47*, 662 (1885). *E. Bamberger,* B. *28*, 853 (1895).

12) *Charrier* u. *Ferreri,* Gaz. *43*, 239 (1913).

Übersicht der einfachsten Azoderivate der isomeren Phenole $C_8H_{10}O$.

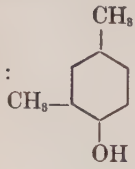
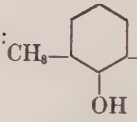
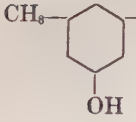
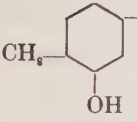
	Phenol	Monoazoverbindung $C_{14}H_{14}ON_2$ (Bz. = Benzoat, Ac. = Acetat)	Disazoverb. $C_{20}H_{18}ON_4$
Äthylphenole.			
o-: 	Schmp. unter —15° Kp. = 206,5—207,5°	—	4,6: Schmp. = *99—100°* [1]
m-: 	Schmp. = —4° Kp. = 214°	—	—
p-: 	Schmp. = 46° Kp. = 218,5—219°	2: Schmp. = *48°** Bz. „ = 86°; Ac. flüssig	—
Xylenole.			
vic. o-: 	Schmp. = 75° Kp. = 218°	4: Schmp. = *129—130°* (125—126°)* Bz. „ = 150—151°	4,6: Schmp. = *165°**
as. o-: 	Schmp. = 65° Kp. = 225°	6: Schmp. = *130°* [2] Ac. „ = 113° 2: „ = *69—70°* [3]	—

*) Die mit * bezeichneten sind in dieser Arbeit beschrieben.

1) *von der Heyden*, Greifsw. Diss. 1908.

2) *Auwers* u. *von der Heyden* A. *365*, 297 (1909).

3) *Diepolder*, B. *42*, 2918 (1909); *44*, 2498 (1911).

	Phenol	Monoazoverbindung $C_{14}H_{14}ON_2$ (Bz. = Benzoat, Ac. = Acetat)	Disazoverb. $C_{20}H_{18}ON_4$
as. m-: 	Schmp. = 26° Kp. = 211,5°	6 : Schmp. = *90°* [1]) Ac. „ = 68° 5 : „ = *111,3—114°* [2]) Bz. „ = 115—116°	—
vic.m-: 	Schmp. = 49° Kp. = 211—212°	4 : Schmp. = *95—96°* [3])	—
s. m-: 	Schmp. = 64° Kp. = 219°	4 : Schmp. = *104—105°* * Bz. „ = 94—95°	4,6 : Schmp. = *146°* *
p-: 	Schmp. = 74,5° Kp. = 211,5°	4 : Schmp. = *92°* * Bz. „ = 136,5—137,5° is. Benzoyl-phenyl-hydrazon Schmp. = 154—155° (122—124°) *	4,6 : Schmp. = *179°* *

1) *Auwers* u. *von der Heyden* A. *365*, 295 (1909). [*Grevingk*, B. *19*, 148 (1886) Schmp. = 175°?].

2) *Bamberger* u. *Reber* B. *40*, 2264 (1907).

3) *Auwers* u. *Markovits* B. *41*, 2340 (1908).

Experimenteller Teil.

Um Wiederholungen zu vermeiden sollen einige der allgemeineren Darstellungsweisen und angewendeten Reduktionsmethoden vorweg beschrieben werden.

Zur Herstellung der Diazotierungsflüssigkeiten dienten normale Lösungen von Natriumnitrit und salzsaurem Anilin. Eine Lösung von 72 gr (statt 1 Mol = 69 gr) Natriumnitrit in 1000 ccm Wasser wurde auf eine andere von 93 gr (1 Mol) Anilin und 259 gr Salzsäure vom spec. Gewicht 1,188 (2½ Mol) im Liter eingestellt. Die Kuppelungsversuche mit den freien Phenolen wurden in ätzalkalischer oder sodaalkalischer Lösung oder unter Zusatz von Natriumacetat ausgeführt.

Beim Arbeiten mit Ätzalkali löste man anfangs das Phenol mit der dreifach molekularen Menge Natronlauge in so viel Wasser, daß 2 gr Ätznatron auf 100 ccm kamen; später wählte man aber stets die Verdünnung 1 : 100.

Zu der mit Eis gekühlten Phenollösung ließ man unter Rühren mittels einer Turbine langsam die molekulare Menge der Diazolösung zutropfen, ungefähr im Sekundenmaß. Die Azokörper schieden sich unter diesen Bedingungen meist sehr rein und gut ab. Vor dem Abfiltrieren wurde mittels β-Naphtolpapier auf vollständigen Verbrauch der Diazolösung geprüft, außerdem festgestellt,

daß die Flüssigkeit noch alkalisch reagierte. Waren neben Mono- auch Disazokörper entstanden, so wurde der Rückstand mit verdünnter Natronlauge, nötigenfalls mehrmals und unter gelindem Erwärmen, ausgezogen, und der ungelöst gebliebene Diskörper durch Umkristallisieren gereinigt. Aus der alkalischen Lösung fiel der Monoazokörper beim Ansäuern mit Essigsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure gut aus.

Die Disazoderivate erhielt man auf dieselbe Weise unter Anwendung von 2 Mol der Diazolösung.

Das Arbeiten unter Zusatz von Soda oder Natriumacetat war das gleiche, nur mußte eine genügende Menge Alkohol zugesetzt werden, um das Phenol in Lösung zu halten.

Da in essigsaurer Lösung die Bildung von Disazokörpern nicht eintrat, so wurde Natrinmacetat regelmäßig zur Darstellung des Monoazokörpers angewendet, wenn in Gegenwart von Alkali die Disazokörper zu reichlich entstanden.

Die Benzoate der Monoazokörper erhielt man durch Erhitzen mit etwas mehr als einem Mol Benzoylchlorid im Ölbad auf Temperaturen zwischen 130° und 160°. Die Reaktionsprodukte wurden mit Methylalkohol oder Sodalösung zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids verrieben. Günstige Kristallisationsmittel waren meist Methylalkohol oder Ligroin.

Die Reduktion der Benzoate zu den Hydrazokörpern wurde nach der von *H. Goldschmidt* und *Brubacher*[1]) angegebenen Methode vorgenommen. Bei Zimmertemperatur gab man zu der Lösung des Benzoates in Alkohol Zinkstaub und Eisessig in kleinen Portionen unter Umschütteln, bis Entfärbung eingetreten war. Es wurde schnell vom überschüssigen Zink abgesaugt, und

1) B. *24*, 2305 (1891).

das Filtrat sofort mit Wasser ausgespritzt. Der Hydrazokörper schied sich so fast rein weiß ab. Die alkalisch gemachten Filtrate wurden mit Wasserdampf destilliert, um zu zeigen, daß die Reduktion noch nicht zur Bildung von Anilin geführt hatte.

Auwers und *Eckardt*[1]) gaben eine Modifikation dieses Verfahrens an. Der Körper wurde in Essigesterlösung reduziert, und nach dem Filtrieren die reduzierte Lösung vor dem Gebläse abgedunstet. Auch so konnten sehr gute Produkte gewonnen werden.

Die weitere Reduktion des benzoylierten Hydrazokörpers erfolgte durch Kochen am Rückflußkühler mit Eisessig unter öfterem Zusatz von Zinkstaub[2]).

Die Acetate erhielt man durch mehrstündiges Erhitzen der Azokörper mit Essigsäureanhydrid bis zum schwachen Sieden unter Zusatz von etwas frisch geschmolzenem Natriumacetat. Um sie gelinde zu reduzieren, benutzte man die von *H. Goldschmidt* und *Brubacher*[3]) angegebene Reduktionsmethode mittels Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung. Man löste dazu das Acetat in der ungefähr 20 fachen Menge Alkohol und der zweifachen Menge Eisessig, gab die Flüssigkeit in eine weithalsige Flasche, durch deren Stopfen ein Einleitungsrohr und ein weites Trichterrohr zum Einwerfen des Natriumamalgams führte. Unter Durchleiten eines lebhaften Kohlensäurestromes gab man nach und nach das Amalgam bis zur Entfärbung hinzu. Angewendet wurde hierzu ungefähr die 30 fache Menge des Acetatgewichtes an 2½ % igem Natriumamalgam. Durch Wasserzusatz wurde aus der von Quecksilber rasch abgegossenen Lösung das hydrierte Acetat gefällt.

1) A. *359*, 357 (1908).

2) *Auwers* und *Eckardt*, A. *359*, 368 (1908).

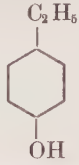
3) B. *24*, 2304 (1891) vgl. auch: *Auwers* und *Eckardt*, A. *359*, 370 (1908).

Die weitere Reduktion des Hydrazoacetates erfolgte durch Zinkstaub in Salmiaklösung unter Kochen nach der Vorschrift von *Auwers* und *Eckardt*[1]).

Die Verätherung der Phenole wurde ausnahmslos mit Methylsulfat in alkalischer Lösung ausgeführt, worauf man die ätherische Lösung mehrmals mit Alkali durchschüttelte. Durch Destillation wurden die Phenoläther rein erhalten.

Die Kuppelungsversuche mit Azophorrot nahm man in essigsaurer Lösung vor. Menge und Verdünnung wurde meist so gewählt, daß 1/40 Mol des Phenoläthers in 60 ccm Eisessig gelöst und mit 1/40 Mol Natriumacetat und 1/40 Äquivalentgewicht[2]) von Azophorrot (15 gr) in 60 ccm Wasser zusammengegeben wurden. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wurde abfiltriert, der Rückstand mit etwas 50%iger Essigsäure gewaschen und das Filtrat zur weiteren Kuppelung stehen gelassen. Durch Waschen mit Wasser befreite man den ersten Niederschlag von den abfiltrierten anorganischen Salzen, die dem Azophorrot beigemengt sind. Die weiteren Ausscheidungen wurden von Zeit zu Zeit abfiltriert. Die Reaktion verlief unter diesen Bedingungen meist recht langsam. Durch Umkristallisieren konnten die Azoäther leicht rein erhalten werden.

p-Äthylphenol.



Äthylbenzol wurde nach den Angaben von *Sempotowski*[3]) sulfuriert und die Sulfosäure durch die Kalischmelze in

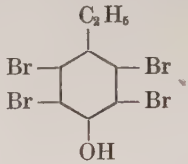
1) A. *359*, 363. (1908).

2) 600 gr Azophorrot entsprechen 138 gr p-Nitranilin (= 1 Mol).

3) B. *22*, 2663 (1889). Vgl. auch Diss. *von der Heyden*, Greifswald, 1908.

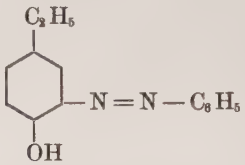
das Phenol übergeführt. Das aus reinem Äthylbenzol gewonnene Präparat schmolz richtig bei 46°.

Tetrabrom-p-äthylphenol.



Das nach den Angaben von *Zincke*[1]) mittels Aluminium und Brom dargestellte Produkt schmolz bei 109—110°.

o-Benzolazo-p-äthylphenol.



Zur Darstellung des Azokörpers kamen zur Verwendung: 5 gr p-Äthylphenol, 5 gr Ätznatron, 250 ccm Wasser, Diazolösung aus je 41.0 ccm Anilin- und Nitritlösung.

Die Kuppelung verlief sehr glatt; der Körper war schwer löslich in Alkali, leicht löslich in Benzol, Ligroin, Petroläther, Eisessig und Alkohol, etwas schwerer in Methylalkohol. Aus letzterem wurde er durch Umkristallisieren in leuchtend roten langen Nadeln gewonnen, die bei 48° schmolzen.

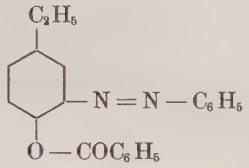
Von konzentrierter Schwefelsäure wurde er mit gelbroter Farbe gelöst und durch Zusatz von Eiswasser unter Kühlung wieder kristallinisch ausgeschieden. Die Analyse erwies, daß die Verbindung ein Monoazokörper war.

1) A. *322*, 188, (1902).

0,1957 gr Substanz gaben 21,15 ccm feuchten Stickstoff bei 14° u. 761 mm.
0,1909 „ „ „ 0,5200 gr CO_2, 0,1105 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N 12,4	12,67%
C 74,3	74,29%
H 6,2	6,47%

Benzoyl-benzolazo-p-äthylphenol



4 gr Benzolazo-p-Äthylphenol wurden mit 3,7 gr Benzoylchlorid 5 Std. auf 160—170° erhitzt.

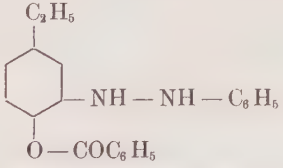
Das Benzoat war leicht löslich in kaltem Eisessig und Benzol, sowie in heißem Äthyl-, Methylalkohol und Ligroin; schwerer löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Methylalkohol und Ligroin wie auch in Petroläther.

Aus Ligroin kristallisierte der Körper in orangefarbenen quadratischen Prismen vom Schmelzpunkt 86°.

0,2068 gr Substanz gaben 15,6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
N 8,5%	N 8,7%

Benzoyl-benzolhydrazo-p-äthylphenol.



Das Benzoat wurde in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub und Eisessig in der Kälte nach dem eingangs erwähnten Verfahren reduziert.

Im Filtrat des Reaktionsproduktes konnte kein Anilin nachgewiesen werden.

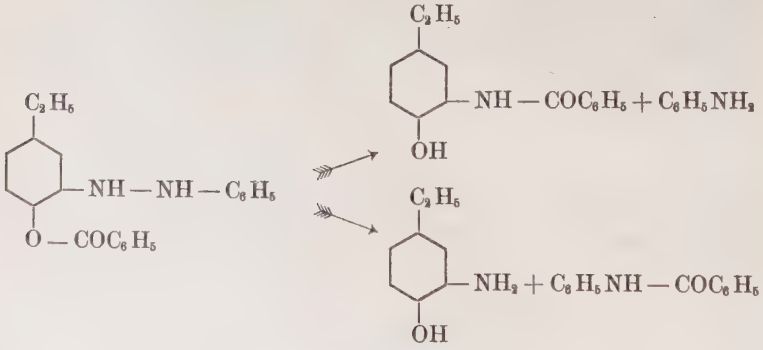
Der abfiltrierte Hydrazokörper wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol in feinen weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 154—156° erhalten. Er schmolz unter Rotfärbung. Unlöslich in Alkali. Löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht löslich in der Wärme, ebenso in Äthyl- und Methylalkohol, doch schwerer in kaltem, schwer löslich in Petroläther.

0,2049 gr Substanz gaben 15,4 ccm feuchten Stickstoff bei 756 mm und 17°.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
N 8,4 %	N 8,6 %

Durch Reduktion mit Essigester und Zinkstaub wurde hier ein weniger gutes Produkt erhalten.

Reduktive Spaltung des Benzoyl-benzolhydrazo-p-äthylphenols.



29 gr Hydrazobenzoat wurden in Alkohol gelöst und unter allmählicher Zugabe von Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die dunklere Rotfärbung verschwand nach etwa einstündigem Kochen.

Aus der erhaltenen gelbgrünen Lösung wurde der Alkohol zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand mit Wasser ausgefällt und abfiltriert.

Der Niederschlag wurde zur Trennung des erwarteten Benzanilid und Benzoylamido-p-äthylphenol mit Natronlauge verrieben, das Filtrat mit Salzsäure ausgefällt und nochmals mit Natronlauge verrieben, da Benzanilid, wenn auch sehr wenig, darin löslich ist. Der aus dem Filtrat durch Ansäuern ausgefällte Körper (0,5 gr) zeigte nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin den Schmelzpunkt 153—154°. Er kristallisierte in perlmutterglänzenden weißen Blättchen.

Leicht löslich in Alkali, in Eisessig, Alkohol und Methylalkohol. In Benzol auch in der Kälte löslich, leicht in der Wärme, schwerer in Ligroin und Petroläther.

Mit dem Hydrazokörper gemischt ergab er eine Schmelzpunkts-Depression, denn das Gemisch schmolz bei etwa 135°. Der Stickstoffgehalt stimmte auch auf die Formel des erwarteten N-Benzoyl-o-amido-p-äthylphenols.

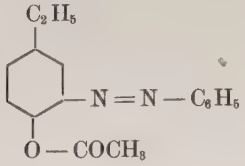
0,1671 gr Substanz gaben 8,6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 769 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
N 5,80 %	N 6,07 %

Der in Alkali unlösliche Anteil zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 162—163° und erwies sich auch durch Zusammenschmelzen mit einem Vergleichspräparat als Benzanilid. (0,7 gr). Aus dem Filtrat der Benzoate wurde nach Zusatz von starker Natronlauge das Anilin durch Wasserdampf abgetrieben und durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen. Auch wurde es durch Schütteln mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung in Benzanilid vom Schmelzpunkt 162—163° übergeführt.

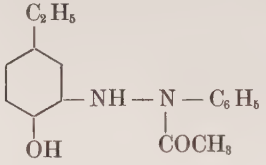
Auf die Isolierung des vierten Spaltproduktes, des o-Amido-p-äthylphenols wurde verzichtet.

Acetyl-benzolazo-p-äthylphenol.



2 gr Benzolazo-p-äthylphenol wurden mit 4 gr Essigsäureanhydrid und 1 gr wasserfreiem Natriumacetat 2½ Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Das Acetat erstarrte bei — 10° noch nicht und war alkaliunlöslich. Ohne weitere Reinigung wurde es der Reduktion unterworfen.

Nβ-Acetyl-benzol-hydrazo-p-äthylphenol.



5 gr Acetat wurden in 90 ccm Alkohol und 10 ccm Eisessig unter Verwendung von 150 gr 2½ %igem Natriumamalgam reduziert. Der erhaltene Hydrazokörper zeigte nach Verreiben mit Methylalkohol, dann noch mit Ligroin, den konstanten Schmelzpunkt 104—106°. Aus Methylalkohol wurde er durch Wasserzusatz in winzigen weißen Nädelchen erhalten. Er oxydierte sich sehr leicht schon beim Aufbewahren an der Luft.

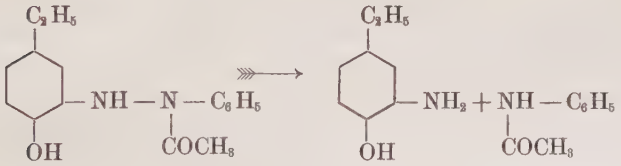
0,2093 gr Substanz gaben 18,9 ccm feuchten Stickstoff bei 18,5° und 774 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2N_2$: N 10,4 %

Gefunden: N 10,6 %

Zur Prüfung der Alkalilöslichkeit wurde etwas Hydrazokörper in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz in feiner Verteilung wieder ausgeschieden. Auf Zusatz von wenig 5% iger Natronlauge entstand eine hellrote Lösung, die sich aber allmählich dunkler färbte. Es wurde von noch nicht ganz Gelöstem möglichst schnell in überschüssige verdünnte Essigsäure abfiltriert, der ausgeschiedene schwachgrüne Niederschlag abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Nach Verreiben mit Ligroin zeigte er den Schmp. 91—93° und gab gemischt mit dem Ausgangskörper keine Depression (Schmp. 96—98°).

Reduktive Spaltung des Nβ-Acetyl-benzolhydrazo-p-äthylphenol.

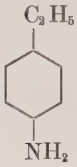


0,5 gr Hydrazoacetat wurden mit 20 ccm einer 1% igen Salmiaklösung unter Zusatz von etwas Zinkstaub gekocht. Das suspendierte Produkt färbte sich zunächst völlig schwarz, nach Verlauf von ca. 1 Stunde war die Hauptmasse unter Aufhellung in Lösung gegangen. Im Destillat der mit Wasserdampf behandelten Lösung konnte kein Anilin nachgewiesen werden.

Nachdem das überschüssige Zink abfiltriert war, wurde die inzwischen wieder schwach gelb gewordene Lösung mit Salzsäure angesäuert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers blieb ein kristallinischer Rückstand, der aus heißem Wasser umkristallisiert bei 110° schmolz. Ein Gemisch mit einem

Vergleichspräparat von Acetanilid, zeigte den Schmelzpunkt 114°—116°; das Reduktionsprodukt war also Acetanilid. Auf die Isolierung des o-Amido-p-äthylphenols glaubte man verzichten zu dürfen, denn durch die Abwesenheit von Anilin war die Möglichkeit eines zweiten Spaltungspaares ausgeschlossen.

p-Äthylanilin.



Äthylbenzol wurde nach den Angaben von *Schultz*[1]) mittels Salpeter-Schwefelsäure unter Rühren anfangs in der Kälte, dann bei langsam steigender Temperatur nitriert. Während der letzten $^3/_4$ Stunden wurde noch auf dem Sandbade allmählich bis 130° erhitzt. Man erhielt so in sehr guter Ausbeute ein Gemisch von o- und p-Nitroäthylbenzol, das nun mit Zinn und Salzsäure reduziert wurde. Nach einmaliger Destillation im Vakuum wurde das Gemisch der beiden Amine mit Acetylchlorid behandelt worauf man die Acetate durch langwierige fraktionierte Krystallisation aus Wasser trennte.

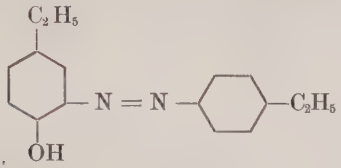
Das o-Acetylamino-äthylbenzol schmolz bei 111—112°; das p-Acetylamino-äthylbenzol bei 94°.

Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler erhielt man aus dem p-Acetylamino-äthylbenzol das salzsaure Salz des freien Amins.

---

1) J. pr. (2) *66*, 155 (1902).

p-Äthylbenzolazo-p-äthylphenol.



Zur Kuppelung gelangten eine Lösung von 3,7 gr p-Äthylphenol mit 5 gr Ätznatron in 500 ccm Wasser und eine Diazolösung, die aus 3,7 gr salzsaurem p-Äthylanilin in 30 ccm Wasser mit 3,8 gr konz. Salzsäure (1½ Mol) und 30,6 ccm der normalen Natriumnitritlösung hergestellt wurde. Der erhaltene Azokörper konnte aus wässrigem Äthylalkohol in orangefarbenen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 43—44° gewonnen werden.

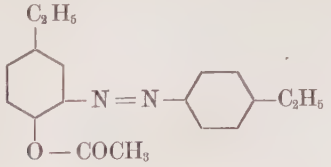
Als Ortho-Azokörper war er schwer in wässrigem Alkali löslich; leicht löslich schon in kaltem Benzol, Petroläther, Eisessig, etwas schwerer in kaltem Äthyl- und Methylalkohol.

In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich mit roter Farbe und ließ sich durch Wasserzusatz wieder ausfällen.

0,1745 gr Substanz gaben 16,9 ccm trocknen Stickstoff bei 19° u. 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}ON_2$:	Gefunden:
N 11,02%	N 11,23%

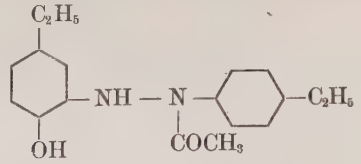
Acetyl-p-äthylbenzolazo-p-äthylphenol.



1,4 gr Azokörper wurden mit 7 gr Essigsäurenhydrid und 0,5 gr frisch geschmolzenem Natriumacetat 2 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt.

Aus der ätherischen Lösung wurde das Acetat durch Verdunsten des Äthers als dickes Öl erhalten, das nicht zum Erstarren zu bringen war. In Alkali war es unlöslich.

Nβ-Acetyl-p-äthylbenzolhydrazo-p-äthylphenol.



Durch Reduktion mit Natriumamalgam erhielt man ein fast weißes Produkt vom Schmelzpunkt 94—96°.

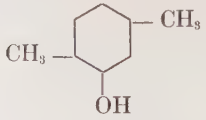
Der Hydrazokörper war löslich in Alkali, und ließ sich aus der alkalischen Lösung bei vorsichtigem und schnellem Arbeiten der Hauptsache nach unverändert zurückgewinnen. Er war leicht löslich in Benzol, Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol, schwer löslich in Petroläther. Aus Methylalkohol konnte er durch fraktioniertes Fällen mit Wasser in feinen weißen verästelten Nädelchen erhalten werden.

0,1695 gr Substanz gaben 13,5 ccm trocknen Stickstoff bei 13° und 750 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_2N_2$: N 9,4%

Gefunden: N 9,38%

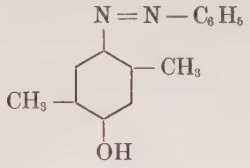
p-Xylenol.



45 gr p-Xylidin wurden mit 90 gr konzentrierter Schwefelsäure in 600 ccm Wasser gelöst. In die eiskalte

Lösung gab man langsam unter Kühlung eine Lösung von 27 gr Natriumnitrit in 140 ccm Wasser, bis die Reaktion auf Jodstärkepapier nicht mehr verschwand. Man ließ die Flüssigkeit über Nacht stehen und erwärmte dann noch ½ Stunde schwach auf dem Wasserbade. Das gebildete Phenol wurde mit Wasserdampf übergetrieben und erstarrte im Destillat kristallinisch. Abfiltriert und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet zeigte es den Schmelzpunkt 69—71°. Beim Destillieren ging. es unter gewöhnlichem Druck bei 211° über und schmolz dann scharf bei 74,5°.

Benzolazo-p-xylenol.



10 gr p-Xylenol wurden mit 20 gr Natriumacetat (3 Mol) in ungefähr 500 ccm wässrigem Alkohol gelöst und mit der molekularen Menge der Diazolösung zur Kuppelung gebracht. Der Azokörper schied sich anfangs ölig ab, konnte jedoch leicht, besonders durch Impfen mit zuvor erhaltenem Material, zur kristallinischen Abscheidung gebracht werden. Durch Lösen in verdünntem Alkali wurde das Reaktionsprodukt von wenig Disazokörper befreit, der ungelöst zurückblieb. Aus dem alkalischen Filtrat konnte man den Monoazokörper nach teilweiser Neutralisation mit Essigsäure durch Einleiten von Kohlensäure rein und kristallinisch erhalten.

Benzolazo-p-xylenol ist leicht löslich in Alkali. Von kaltem Eisessig, Äthylalkohol und Benzol wird es leicht aufgenommen. Schwerer lösten es kalter Methylalkohol,

Ligroin und Petroläther, in der Hitze wird es aber auch leicht gelöst. Aus Ligroin kristallisiert der Körper in orangegelben, glasglänzenden Prismen, die konstant bei 92° schmelzen.

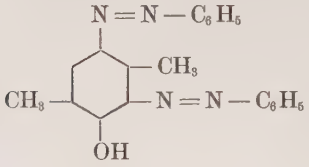
In konzentrierter Schwefelsäure löste sich der Monoazokörper mit gelbroter Farbe; durch Wasserzusatz wurde er unverändert wieder abgeschieden.

0,1935 gr Substanz gaben 21,0 ccm feuchten Stickstoff bei 774 mm und 18,5°.

0,2040 gr Substanz gaben 0,5554 gr Kohlensäure und 0,1171 gr Wasser.

Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N 12,4 %	12,7 %
C 74,3 %	74,3 %
H 6,2 %	6,42 %

Dis-benzolazo-p-xylenol.



Unter Verwendung der doppelt molekularen Menge der Diazolösung (je 82,0 ccm) erhielt man aus 5 gr p-Xylenol, das man mit 10 gr Ätznatron in 250 ccm Wasser gelöst hatte, äußerst glatt den Disazokörper als dicken verfilzten dunkelbraunen Niederschlag.

Er war unlöslich in Alkali. Von kaltem Benzol, heißem Eisessig und Benzin wurde er sehr leicht gelöst, schwerer von heißem Äthylalkohol, Methylalkohol und Petroläther. In der Kälte nahmen ihn diese Lösungsmittel, außer Benzol, nur schwer auf.

Aus Eisessig wurde er in langen verfilzten braunvioletten Nadeln erhalten, die bei 179° schmolzen.

Von konzentrierter Schwefelsäure wurde er mit tiefroter Farbe gelöst; durch Zusatz von Wasser erhielt man eine braune Ausflockung.

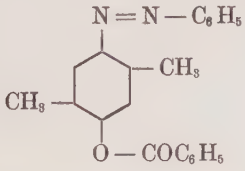
Der Schmelzpunkt eines Gemisches bestätigte die Identität mit einem Präparat, das *von der Heyden* als Disazokörper des p-Äthylphenols beschrieben hatte[1]).

0,1607 gr Substanz gaben 24,0 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_4$:	Gefunden:
N 16,96 %	N 17,03 %

Der Monoazokörper des p-Xylenols ließ sich leicht durch weitere Kuppelung in den Disazokörper verwandeln. Die Mischprobe zeigte, daß das Produkt mit dem direkt gewonnenen Disbenzolazo-p-xylenol identisch war.

Benzoyl-benzolazo-p-xylenol.



Das Benzoat erhielt man durch Erhitzen des Azokörpers mit einem geringen Überschuß von Benzoylchlorid im Ölbad auf 130—140°.

Es war leicht löslich in kaltem Eisessig und Benzol, schwerer in kaltem Äthyl- und Methylalkohol, Ligroin und Petroläther. Die heißen Lösungsmittel nahmen das Benzoat jedoch leicht auf.

Aus Ligroin umkristallisiert schmolzen die orangegelben glasglänzenden Nädelchen bei 136,5—137,5°.

---

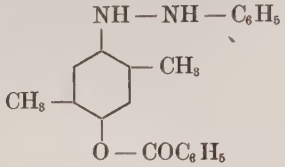
1) Diss. Greifswald 1908.

0,2055 gr Substanz gaben 15,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 774 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$: N 8,5 %

Gefunden: N 8,58 %

Benzoyl-benzolhydrazo-p-xylenol.



Durch gelinde Reduktion des Benzoates in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig erhielt man den Hydrazokörper rein weiß. Aus dem Filtrat wurde durch Wasserdampf kein Anilin übergetrieben.

Das Hydrazobenzoat war unlöslich in Alkali. Kalter Eisessig und Benzol sowie heißer Äthylalkohol, Methylalkohol und Benzin nahmen es leicht auf, schwerer kalter Äthylalkohol. Kalter Methylalkohol und Benzin wie kalter und heißer Petroläther lösten es nur schwer.

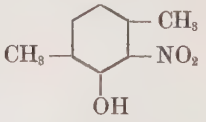
Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in weißen fächerförmigen Kristallaggregaten, die bei 122—123° unter Rotfärbung schmelzen.

0,2175 gr Substanz gaben 16,0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 774 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2N_2$: N 8,4 %

Gefunden: N 8,53 %

o-Nitro-p-xylenol.



In eine Lösung von 20 gr p-Xylenol in der vierfachen Menge Eisessig ließ man unter Turbinenrührung und Küh-

lung mit Eiswasser langsam eine äquimolekulare Menge (10,6 gr) rauchender Salpetersäure (s = 1,52) mit 20 ccm Eisessig gemischt zutropfen. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Aus dem Kolbenrückstand konnte p-Nitro-p-xylenol gewonnen werden, das sich beim Erkalten krystallinisch abschied. Aus Benzol umkristallisiert schmolz es bei 121—123°; es war leicht löslich in Alkali und Alkalikarbonat.

Das Destillat wurde mit Äther ausgezogen und der ätherischen Lösung der o-Nitrokörper durch mehrmaliges Schütteln mit Sodalösung entzogen.

Nach Trocknen über Glaubersalz erhielt man aus der nicht von Soda aufgenommenen ätherischen Lösung durch Verdunsten des Äthers p-Xylochinon, das als Nebenprodukt durch Oxydation entstanden war. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin schmolz es bei 122,5—124°.

Durch Ansäuren gewann man aus dem Sodaauszug den o-Nitrokörper zurück und nahm ihn mit Äther auf. Er siedete im Vakuum von 15 mm bei 160°. Das reine Präparat schmolz dann bei 34—35°.

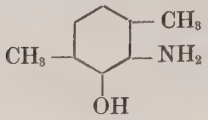
Die Substanz ist leicht löslich in Alkali und Alkalikarbonat. Aus wenig Petroläther kristallisierte sie in feinen kanariengelben Nädelchen. Von allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wurde sie sehr leicht aufgenommen.

An der Luft ist der Körper merkbar flüchtig.

0,1947 gr Substanz gaben 14,0 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 766 mm.

Berechnet für $C_7H_9O_3N$:	Gefunden:
N 8,38 %	N 8,49 %

o-Amino-p-xylenol.



7 gr o-Nitro-p-xylenol wurden nach den Angaben von *Auwers* und *Eisenlohr*[1]) in alkalischer Lösung der elektrolytischen Reduktion unterzogen.

Unter Anwendung eines Stromes von 7 Ampère und 20 Volt brauchte man dazu 2 Stunden.

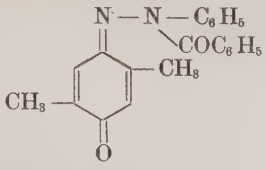
Von gebildeten Nebenprodukten, wahrscheinlich Azokörpern, die nicht näher untersucht wurden, filtrierte man ab. Die Lösung wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes eingeengt, schließlich bis zur Trockne verdampft. Den trocknen Rückstand zog man mehrmals mit absolutem Alkohol aus und gewann aus dieser Lösung durch Verdunsten des Alkohols wieder unter Durchleiten von Kohlensäure das salzsaure o-Amino-p-xylenol als braunen Rückstand. Aus einer Probe wurde durch Auflösen in Wasser und Versetzen mit einer konzentrierten Natriumsulfitlösung das freie Aminophenol erhalten, das nach Trocknen auf Ton den Schmelzpunkt 135—137° zeigte.

Ein Versuch, das Amin mit Nitrosobenzol zum Ortho-Oxyazokörper zu kondensieren, gelang nicht.

0,5 gr Nitrosobenzol und 0,8 gr salzsaures o-Amino-p-Xylenol wurde je in möglichst wenig Eisessig gelöst und die beiden Lösungen unter Zusatz von 0,4 gr Natriumacetat zusammengegeben. Die Flüssigkeit färbte sich, wahrscheinlich infolge Oxydation, tief dunkel, und es konnte kein kristallisierbares Produkt aus ihr gewonnen werden.

1) A. *369*, 222 (1909).

p-Xylochinon-benzoyl-phenylhydrazon.



Nach den Angaben von *Mc Pherson*[1]) wurden 2 gr as.Benzoyl-phenylhydrazin mit der genügenden Menge Salzsäure in Wasser gelöst und zu einer wässrigen Lösung von 1,25 gr p-Xylochinon gegeben.

Fast sofort trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines gelben Körpers, der bei 91°—92° schmolz. Es lag aber wahrscheinlich ein Gemisch von etwas Hydrazon mit p-Xylochinon (Schmp. = 122,5—124°) vor, denn mit letzterem gemischt schmolz eine Probe bei 95°.

Nach 12 stündigem Stehen wurde ein gelber Niederschlag abfiltriert, dessen Schmelzpunkt bei 122—124° gefunden wurde. Wieder erstarrt schmolz der Körper dann unscharf bei 150°. Nach weiterem 3-tägigem Stehen konnte eine weitere Menge Hydrazon abfiltriert werden.

Das gelbe Produkt war in kaltem Eisessig, Benzol, Alkohol und Methylalkohol leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Ligroin und Petroläther. Aus Ligroin konnte man es in gelben Prismen gewinnen, die rasch erhitzt bei 122—124° schmolzen.

Beim Umkristallisieren aus Äther oder verdünntem Methylalkohol, auch bereits beim Befeuchten mit Äther, ging das gelbe Hydrazon in eine stabilere rote Form über.

Diese war ebenfalls in kaltem Eisessig und Benzol leicht löslich, jedoch schwerer in kaltem Alkohol, Methyl-

1) B. *23*, 2415 (1895). Vgl. auch *Willstätter*, B. *40*, 1432 (1905); *Auwers*, A. *369*, 239 (1909).

alkohol, Ligroin und Petroläther. Von den heißen Lösungsmitteln wurde sie auch leicht gelöst.

Aus Methylalkohol kristallisierte das Hydrazon in orangefarbenen sechsseitigen Prismen mit Pyramiden und schmolz bei 154—155°.

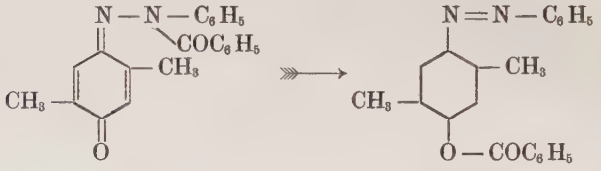
Mischte man die beiden Modifikationen innig, so fand man bei langsamen Erhitzen den Schmelzpunkt bei 153—155°.

0,1948 gr Hydrazon gaben 14,6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$: N 8,5 %

Gefunden: N 8,67 %

Umlagerung des Chinonhydrazons in den Azokörper.



0,3 gr p-Xylochinon-benzoyl-phenylhydrazon wurden in 300 ccm trockenem Äther gelöst und mit 1 gr pulverisiertem Ätzkali in einer Flasche auf der Schüttelmaschine stark geschüttelt.

Nach 24stündigem Schütteln erschien die anfangs orangefarbene Lösung schmutzig gelb. Eine Probe wurde abfiltriert; nach Abdunsten des Äthers schmolz der Rückstand bei 135—146°. Mit Benzoyl-benzolazo-p-xylenol gemischt zeigte er beim Schmelzen eine Depression (Schmp. 120—132°).

Auch nach weiterem 24stündigen Schütteln unter Zusatz von noch 1 gr Ätzkali zeigte eine Probe einen ähnlichen Schmelzpunkt.

Nach fernerem dreitägigem Stehen wurde vom Ätzkali abfiltriert, der Äther abgedunstet und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge verrieben, um etwa verseiftes Produkt zu entfernen. Der erhaltene Körper schmolz dann bei 120—130°. Es war also keine völlige Umwandlung so erzielt worden.

Weiterhin wurden 0,3 gr p-Xylochinon-benzoyl-phenyl-hydrazon in Alkohol gelöst und mit 1 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Natronlauge versetzt.

Nach dreitägigem Stehen zeigte eine Probe nach Abdunsten des Alkohols noch den Schmelzpunkt 152° bis 154°.

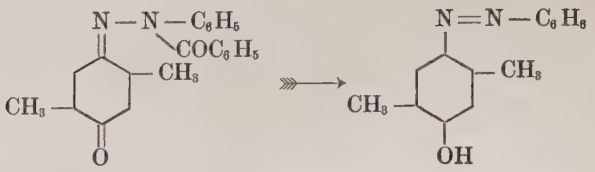
Nach sechswöchigem Stehen wurde der Hauptteil des Alkohols im Vakuum abdestilliert und der Rückstand vorsichtig mit Wasser ausgefällt. Es schied sich hierbei ein Gemisch von derberen roten und feineren gelben Kristallen ab. Durch Dekantieren konnten die roten Kristalle leicht rein erhalten werden; sie erwiesen sich durch Schmelzpunktsvergleich (Schmp. = 152—154°) als unverändertes p-Xylochinon-benzoylphenyl-hydrazon.

Der andere Teil zeigte sich nach dem Filtrieren noch als Gemisch von wenig roten mit gelben Kristallen; durch Alkohol wurden die gelben gelöst, während die roten, das Hydrazon, zurückblieb. Aus der alkoholischen Lösung wurden durch Fällen mit Wasser gelbe Nädelchen erhalten, die bei 123—124° schmolzen.

Mit Benzoyl-benzolazo-p-xylenol gemischt (Schmelzpunkt = 136,5—137,5°) schmolzen sie bei 127—135°.

Eine teilweise Umlagerung des Phenylhydrazons in das Azobenzoat schien also durch die Einwirkung des Alkalis eingetreten zu sein.

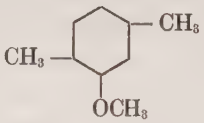
Verseifung des p-Xylochinon-benzoyl-phenyl-hydrazons.



Beim Erwärmen des Hydrazons mit alkoholischer Natronlauge färbte sich die Lösung tief dunkelrot. Durch Ausfällen mit Wasser erhielt man einen Körper vom Schmelzpunkt 90—91°. Mit Benzolazo-p-xylenol (Schmp. = 92°) gemischt zeigte er keine Schmelzpunktserniedrigung.

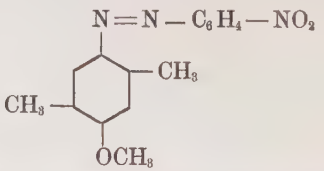
Durch die Verseifung war also aus dem Benzoyl-phenylhydrazon der echte Azokörper entstanden.

p-Xylenol-methyläther.



Durch Methylieren mit Dimethylsulfat erhielt man aus p-Xylenol den Methyläther, der unter gewöhnlichem Druck bei 194° siedete.

p-Nitrobenzola-p-xylenol-methyläther.



3,4 gr p-Xylenol-methyläther in 60 ccm Eisessig wurden mit 2,1 gr wasserfreiem Natriumacetat und 15 gr Azophorrot in 60 ccm Wasser versetzt.

Nach Stehen über Nacht hatte sich nur wenig Azokörper ausgeschieden, der abfiltriert und mit 50%igem Eisessig gewaschen wurde. Zur Entfernung anorganischer Beimengungen aus dem Azophorrot wurde der erhaltene Niederschlag noch mehrmals mit Wasser gewaschen. Es hatten sich nur 0,25 gr Azokörper abgeschieden; der Schmelzpunkt des Produktes lag bei 158—159°.

Nach weiterem zweitägigem Stehen konnte man 1,1 gr Azokörper abfiltrieren, nach zwei weiteren Tagen dieselbe Menge, nach 4 Tagen noch 0,9 gr. Bemerkenswert war, daß die Kuppelung noch nach vier Wochen nicht völlig zu Ende gekommen war.

Der erhaltene Körper erwies sich durch seine Alkaliunlöslichkeit als Azophenoläther.

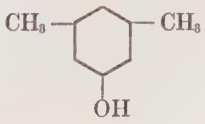
Am leichtesten war er in kaltem Benzol löslich, mäßig bis leicht löslich auch in heißem Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig. Kalt nahmen ihn diese Lösungsmittel wie auch kalter und heißer Petroläther nur schwer auf.

Aus Eisessig kristallisierte er in feinen bläulichroten glasglänzenden Nädelchen, die bei 163—164° schmolzen. Von konzentrierter Schwefelsäure wurde er mit roter Farbe gelöst, auf Wasserzusatz erfolgte wieder rote Ausfällung.

0,2033 gr Substanz gaben 25,6 ccm trockenen Stickstoff bei 15° und 756 mm.

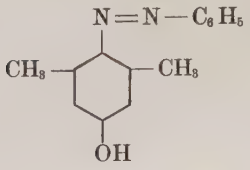
Berechnet für $C_{15}H_{15}O_3N_3$:	Gefunden:
N 14,74%	N 14,85%

s. Xylenol.



Schmelzpunkt: 64°.

Benzolazo-s. xylenol.



5 gr s. Xylenol wurden in alkoholisch wässriger Lösung unter Zusatz von 10 gr Natriumacetat (3 Mol) mit einer Diazolösung aus je 41,0 ccm der normalen Anilin- und Nitritlösung zur Kuppelung gebracht.

Dem Reaktionsprodukt entzog man den Monoazokörper durch Methylalkohol, etwas Disazokörper blieb ungelöst zurück. Aus der methylalkoholischen Lösung wurde das Benzolazo-s. xylenol durch Wasserzusatz abgeschieden. In gewöhnlicher Natronlauge war der Azokörper unter Bildung des Natriumsalzes schwer löslich, leicht jedoch in verdünnterem.

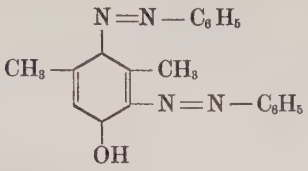
Benzol, Eisessig, Alkohol und Methylalkohol nahmen ihn leicht in der Kälte auf. Ligroin löste ihn erst in der Hitze leicht, in der Kälte war er darin ebenso wie in kaltem und heißem Petroläther schwer löslich.

Aus Ligroin erhielt man ihn in orangefarbenen glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 104—105°. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, daß die vorliegende Verbindung ein Monoazokörper war.

0,2230 gr Substanz gaben 24,7 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 759 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N 12,4 %	N 12,53 %

Disbenzolazo-s. xylenol.



5 gr s. Xylenol wurden mit 10 gr Ätznatron in 400 ccm Wasser gelöst und mit einer Diazolösung aus je 82,0 ccm zur Reaktion gebracht.

Der Disazokörper entstand als dickflockige braune Ausfällung mit sehr großer Leichtigkeit.

Er war unlöslich in Alkali, leicht löslich in kaltem Benzol. Eisessig und Ligroin nahmen ihn in der Kälte nur wenig auf, leicht aber in der Hitze. Schwer war er löslich in kaltem und heißem Äthylalkohol, Methylalkohol und Petroläther. Aus Eisessig kristallisierte er in bronzefarbenen verfilzten Nädelchen, die bei 146° schmolzen.

Von konzentrierter Schwefelsäure wurde er mit tief roter Farbe gelöst, auf Zusatz von Wasser trübte sich die Lösung braun.

0,1879 gr Substanz gaben 28,4 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 759 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_4$:	Gefunden:
N 16,96 %	N 17,10 %

Überführung des Monoazoderivates in das Disbenzolazo-s.xylenol.

In eine Lösung von 0,5 gr Benzolazo-s.xylenol mit 1 gr Ätznatron in 100 ccm Wasser gab man eine Diazolösung aus je 4,1 ccm der normalen Lösungen.

Das Reaktionsprodukt schmolz nach Umkristallisieren bei 145—146° und erwies sich mit dem direkt erhaltenen Disazokörper als identisch.

Einfluß der Verdünnug und Alkalikonzentration auf die Bildung von Mono- und Disazokörper in alkalischer Lösung.

Man löste je 2 gr s. Xylenol mit 2 gr Ätznatron einmal in 100 ccm, ferner in 200 und 400 ccm Wasser.

In diese Lösungen ließ man unter möglichster Einhaltung gleicher Bedingungen eine Diazolösung aus je 16,4 ccm Anilin- und Nitritlösung zutropfen. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, der Rückstand mit verdünntem Alkali ausgezogen und aus den alkalischen Filtraten der Monoazokörper durch Essigsäure gefällt.

Man erhielt so an gut schmelzendem Mono- und Disazokörper folgende Mengen:

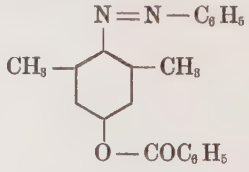
Aus 2 gr s. Xylenol, 2 gr Ätznatron und 100 ccm hatte sich der Mono- zum Disazokörper im Verhältnis von 1,2 gr zu 2,0 gr gebildet.

Bei Verdünnung der Phenollösung auf das doppelte Volumen erhielt man 1,8 gr Mono- und 1,2 gr Disbenzolazo-s-xylenol.

War die Konzentration des Alkalis 1 : 200, so bildete sich noch mehr Monoazokörper. Man erhielt 2,45 gr Mono- und 0,65 gr Disazokörper.

Nahm man die doppelte Menge Alkali, 4 gr auf 400 ccm Flüssigkeit, so stieg die Menge der gebildeten Disverbindung. Man erhielt 2,25 gr Mono- und 0,9 gr Disbenzolazo-s. xylenol.

Benzoyl-benzolazo-s. xylenol.



Man erhitzte 5 gr Benzolazo-s. xylenol mit 4,5 gr Benzoylchlorid im Ölbad während 3 Stunden auf ungefähr 110°.

Erhitzte man höher, so machte sich teilweise Verkohlung bemerkbar.

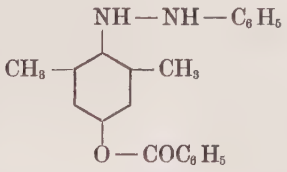
Man verrieb das Benzoat mit Methylalkohol und Natronlauge und kristallisierte es dann aus Methylalkohol um, aus dem es sich in hellroten feinen seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 94—95° abschied.

Außer in heißem Methylalkohol war das Benzoat auch in kaltem Eisessig, Benzol und Ligroin sowie in heißem Äthylalkohol und Petroläther leicht löslich. Von kaltem Äthylalkohol und Petroläther wurde es weniger aufgenommen, noch weniger von kaltem Methylalkohol.

0,2053 gr Substanz gaben 15,3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 764 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
N 8,59%	N 8,56%

Benzoyl-benzolhydrazo-s. xylenol.



Durch Reduktion des Benzoates in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinkstaub und Eisessig erhielt man den Hydrazokörper in mikroskopisch kleinen rein weißen Nädelchen. Er war unlöslich in Alkali. Kalter Eisessig, Äthylalkohol und Benzol nahmen ihn leicht auf, ebenso Ligroin und Methylalkohol in der Hitze. In kaltem Ligroin und Methylalkohol löste er sich schwerer, wenig auch in heißem und kaltem Petroläther.

Nach Umkristallisieren aus wässrigem Methylalkohol schmolz er bei 126—128°.

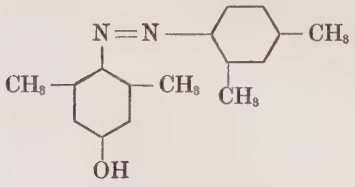
0,1792 gr Substanz gaben 13,5 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 764 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{30}O_2N_2$:	Gefunden:
N 8,4 %	N 8,66 %

Verseifung des Hydrazobenzoates.

Durch Erwärmen des Hydrazokörpers in alkoholischer Lösung mit etwas mäßig konzentrierter Natronlauge entstand eine tief dunkelrote Lösung. Durch Zusatz von Wasser und Essigsäure erhielt man einen Niederschlag, der aus Ligroin umkristallisiert bei 102—103° schmolz. Durch den Schmelzpunkt eines Gemisches wurde festgestellt, daß Benzolazo- s. xylenol vorlag.

as. m-Xylolazo- s. xylenol.



In eine Lösung von 4 gr s. Xylenol mit 4 gr Ätznatron in 400 ccm Wasser ließ man unter den gewöhnlichen Bedingungen eine Diazolösung eintropfen, die man sich aus 4 gr as. m-Xylidin mit 6,7 ccm (2½ Mol) konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser, anderseits 32,8 ccm der normalen Natriumnitritlösung bereitet hatte.

Nach Beendigung der Operation war die Flüssigkeit noch alkalisch; mit β-Naphtolpapier wurde der vollständige Verbrauch der Diazolösung nachgewiesen.

Der dicke braune Niederschlag wurde abfiltriert; aus dem Filtrat konnte nur sehr wenig Azokörper erhalten werden.

Der Niederschlag wurde mehrmals mit dünnem Alkali unter schwachem Erwärmen ausgezogen, aus den alkalischen Filtraten der Monoazokörper durch Ansäuren mit Essigsäure gefällt.

Er war schwer löslich in konzentrierter Natronlauge unter Bildung eines Alkalisalzes, löslich in verdünntem Alkali.

Kalter Eisessig und Äthylalkohol nahmen ihn leicht auf, kalter Methylalkohol und Benzol etwas schwerer. Von Petroläther wurde er in der Kälte nur schwer gelöst, in der Hitze etwas mehr. In heißem Benzin war er leicht löslich und schied sich daraus beim Abkühlen in lachsfarbenen, moosartig verwachsenen feinen Nädelchen ab. Durch scharfes Trocknen auf dem Wasserbade wurde die Farbe mehr gelb.

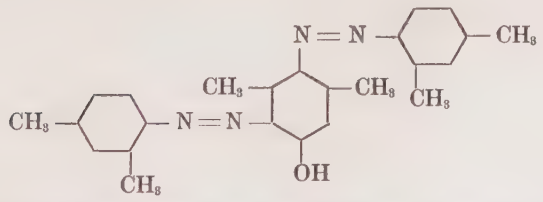
Der Monoazokörper schmolz bei 124—125°.

Konzentrierte Schwefelsäure löste ihn mit gelbroter Farbe, durch Wasserzusatz wurde er wieder als kirschroter Niederschlag abgeschieden.

0,2029 gr Substanz gaben 19,8 ccm trockenen Stickstoff bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}ON_2$:	Gefunden:
N 11,02%	N 11,32%

Dis-as. m-xylolazo-s. xylenol.



Der in Alkali ungelöst gebliebene Anteil wurde aus Eisessig umkristallisiert.

Die feinen braunen seidenglänzenden Nädelchen schmolzen bei 189—190°.

In Alkali war der Disazokörper unlöslich. Kaltes Benzol wie heißer Eisessig und Benzin nahmen ihn leicht auf. In kaltem Eisessig und Benzin wie auch in heißem und kaltem Petroläther, Äthylalkohol und Methylalkohol löste er sich nur schwer.

In konzentrierter Schwefelsäure war er mit roter Farbe löslich, durch vorsichtigen Wasserzusatz erhielt man wieder eine braune Ausflockung.

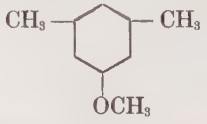
0,1270 gr Substanz gaben 16,0 ccm trockenen Stickstoff bei 15° und 754 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{26}ON_4$:	Gefunden:
N 14,5 %	N 14,8 %

Aus 4 gr s. Xylenol hatte man so durch Zusatz der einfach molekularen Menge der Diazolösung neben 4,9 gr Monoazokörper nur 1,1 gr Disazoverbindung erhalten.

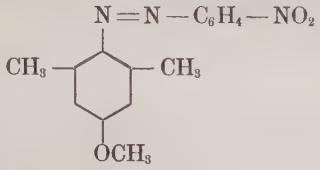
Bei einem Versuch durch Alkoholzusatz den ausfallenden Monoazokörper in Lösung zu halten und dadurch die Bildungsmöglichkeit für den Disazokörper zu erhöhen, entstand noch weniger von dem Disazokörper. Da dieser Versuch nur mit der halben Menge ausgeführt wurde, ist es nicht ausgeschlossen, daß die prozentual geringere Bildung des Disazokörpers hierbei durch die kleinere Gesamtmenge verursacht wurde.

s. Xylenol-methyläther.



Der mittels Methylsulfat gewonnene Äther siedete unter gewöhnlichem Druck bei 193°.

p-Nitrobenzolazo-s. xylenol-methyläther.



3,4 gr s. Xylenol-methyläther löste man in 60 ccm Eisessig. Dazu gab man 2,1 gr Natriumacetat in 10 ccm Wasser und 15 gr Azophorrot in 50 ccm Wasser.

Bereits nach Stehen über Nacht hatte sich ein dicker feinnadliger Niederschlag abgeschieden, der abfiltriert und zur Entfernung beigemengter anorganischer Salze mit Wasser gewaschen wurde.

Getrocknet zeigte er den Schmelzpunkt 118—119°.

Man hatte so bereits 3,3 gr erhalten. Nach weiterem 12stündigem Stehen wurde eine weitere Menge Azokörper abfiltriert (1,1 gr), eine gleiche Menge noch nach fernerem zweitägigem Stehen.

Das erhaltene Produkt war alkaliunlöslich.

Kaltes Benzol nahm den Azophenoläther leicht auf, etwas weniger kalter Eisessig. Äthylalkohol und Benzin lösten ihn in der Hitze leicht, schwerer heißer Methylalkohol und Petroläther. In der Kälte wurde er von diesen Lösungsmitteln nur schwer gelöst.

Aus Eisessig kristallisierte er in violetten feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 119—120°.

Durch Methylieren erhielt man aus dem freien Azokörper denselben Äther.

Das p-Nitrobenzolazo-s. xylenol wurde durch Kuppelung von 6,1 gr s. Xylenol in 100 ccm Eisessig mit 30 gr Azophorrot in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 4,1 gr geschmolzenem Natriumacetat gewonnen.

Nach dem Umkristallisieren aus Benzol wurde der Schmelzpunkt übereinstimmend mit einer früheren Angabe bei 166—167° gefunden[1]).

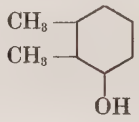
1 gr p-Nitrobenzolazo-s. xylenol wurde in alkalischer Lösung mit überschüssigem Methylsulfat methyliert. Aus Eisessig umkristallisiert schmolz das erhaltene Produkt bei 119—120°.

0,2148 gr Substanz gaben 28,3 ccm trocknen Stickstoff bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_3N_3$: N 14,74 %

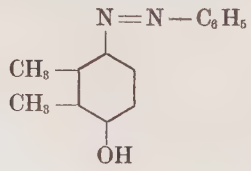
Gefunden: N 15,05 %

vic. o-Xylenol.



vic. o-Xylidin diazotierte man in schwefelsaurer Lösung und erhielt durch Verkochen des Diazosalzes das Xylenol. Es siedet bei 216° und schmolz scharf bei 75°.

Benzolazo-o-xylenol.



Zu einer Lösung von 5 gr Xylenol mit 5 gr Ätznatron in 250 ccm Wasser gab man die Diazolösung aus je 41,0 ccm der Anilin- und Nitritlösung. Ausgefallener Azokörper

1) *Auwers, 356,* 165 Anm. (1907).

wurde unter gelindem Erwärmen mit verdünntem Alkali verrieben und aus den alkalischen Filtraten der Monoazokörper durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt. In Alkali ungelöst blieben nur geringe Mengen des Disazokörpers.

Das Benzolazo-o-xylenol war schwer löslich in konzentriertem Alkali, leicht aber in verdünntem. Eisessig, Äthylalkohol, Methylalkohol und Benzol nahmen ihn in der Kälte leicht auf, Ligroin und Petroläther schwer, Petroläther auch in der Hitze nur schwer, während die Substanz in heißem Ligroin leicht löslich war.

Man erhielt den Azokörper durch schnelles Abkühlen aus heißem Ligroin wie auch aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern als gelben feinkristallinen Niederschlag vom Schmelzpunkt 129—130°.

Bei langsamen Abkühlen kristallisierte er aus Ligroin wie auch aus wässrigem Methylalkohol in orangeroten glasglänzenden Prismen, die bei 125—126° schmolzen. Löste man ihn wieder in Alkali, so schied er sich auf Säurezusatz wiederum gelb ab.

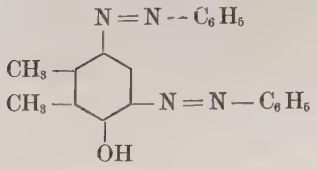
1 gr der roten Form wurde mehrere Stunden im Trockenschrank auf 115° erhitzt.

Eine nur ganz unwesentliche Gewichtsabnahme zeigte, daß der niedrigere Schmelzpunkt nicht durch Kristallwasser- oder Ligroingehalt verursacht war. Konzentrierte Schwefelsäure löste den Monoazokörper mit gelbroter Farbe, Wasserzusatz fällte ihn wieder aus.

0,2144 gr Substanz gaben 23,6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 761 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N 12,4 %	N 12,55 %

Dis-benzolazo-o-xylenol.



Aus 2 gr o-Xylenol, 4 gr Ätznatron und 200 ccm Wasser, anderseits einer Diazolösung aus je 32,8 ccm (2 Mol) der normalen Anilin- und Nitritlösung erhielt man glatt den Disazokörper.

Löste man 1 gr Benzolazo-o-xylenol mit 1 gr Ätznatron in 100 ccm Wasser und ließ dazu eine Diazolösung aus je 8,2 ccm Anilin- und Nitritlösung zufließen, so erschien nach kurzer Zeit eine gelbflockige Ausfällung und man erhielt den gleichen Disazokörper.

Dieser war unlöslich in Alkali. Kaltes Benzol sowie heißer Eisessig und Ligroin lösten ihn leicht. Von kaltem Eisessig und Ligroin sowie von kaltem und heißem Äthylalkohol, Methylalkohol und Petroläther wurde er nur wenig aufgenommen.

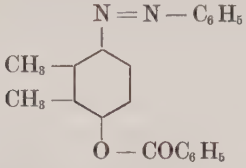
Aus Eisessig kristallisierte er beim Abkühlen in kupferfarbenen seideglänzenden Nädelchen. Er schmolz konstant bei 165—166°.

In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich mit tief dunkelroter Farbe, durch Verdünnung trübte sich die Lösung gelbbraun.

0,1789 gr Substanz gaben 27,1 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 761 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_4$:	Gefunden:
N 16,96 %	N 17,26 %

Benzoyl-benzolazo-o-xylenol.



Durch vierstündiges Erhitzen der Komponenten im Ölbad auf 110—120° gewann man aus 3 gr Benzolazo-o-xylenol und 2,7 gr Benzoylchlorid das Benzoat.

Durch Verreiben mit Natronlauge wurde es von noch nicht verestertem Azokörper getrennt.

Das Benzoat war leicht löslich in kaltem Benzol, heißem Eisessig, Äthylalkohol und Ligroin. Kalter Eisessig nahm es weniger auf, noch weniger Äthylalkohol und Ligroin in der Kälte. Schwer löslich war es auch in kaltem und heißem Methylalkohol und Petroläther. Essigester löste den Körper in der Kälte nur mäßig, in der Wärme jedoch leicht.

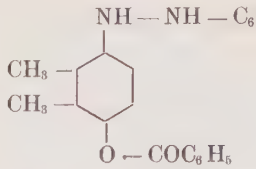
Aus Alkohol kristallisierte die Verbindung in rosafarbenen seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 151—152°.

0,2059 gr Substanz gaben 15,7 ccm feuchten Stickstoff bei 22,5° und 769 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$: N 8,5 %

Gefunden: N 8,61 %

Benzoyl-benzolhydrazo-o-xylenol.



Die Reduktion in Essigesterlösung erwies sich als vorteilhaft, da das Benzoat in kaltem Alkohol zu schwer löslich war.

1 gr Benzoat wurde bei 80° in 15 ccm Essigester gelöst und bei ungefähr dieser Temperatur durch allmählichen Zusatz von Zinkstaub und Eisessig reduziert. Als völlige Entfärbung eingetreten war, wurde von überschüssigem Zink abfiltriert und die Lösung vor dem Gebläse eingedunstet.

Der Hydrazokörper schied sich hierbei in rein weißen Nädelchen ab. Aus der Mutterlauge erhielt man durch weiteres Eindunsten noch eine zweite Kristallisation.

Das Hydrazobenzoat war unlöslich in Alkali.

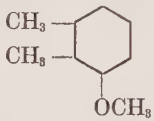
Heißer Eisessig, Äthylalkohol, Methylalkohol und Benzol nahmen es leicht auf. Eisessig und Benzol lösten in der Kälte mäßig, kalter Äthylalkohol und Methylalkohol sowie kalter und heißer Petroläther wie auch Ligroin lösten die Substanz nur schwer.

Aus Alkohol kristallisierte das Hydrazobenzoat in reinweißen Nädelchen, die bei 151—153° schmolzen.

0,2064 gr Substanz gaben 15,7 ccm feuchten Stickstoff bei 22,5° und 763 mm.

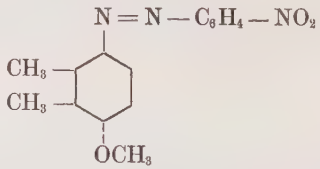
Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
N 8,4%	N 8,59%

o-Xylenol-methyläther.



Das mittels Methylsulfat gewonnene Präparat siedete unter gewöhnlichem Druck bei 199°.

p-Nitrobenzolazo-o-xylenol-methyläther.



1,7 gr o-Xylenol-methyläther löste man in 60 ccm Eisessig und gab dazu 1 gr wasserfreies Natriumacetat und 7,5 gr Azophorrot in 60 ccm Wasser.

Nach zweitägigem Stehen konnten 0,3 gr des Azokörpers abfiiltriert werden, weiter nach je 2 Tagen dreimal 0,15 gr. Nach 15 bezw. 10 tägigem Stehen konnten dann noch 0,5 und 0,3 gr Azokörper gewonnen werden; auch dann ging die Kuppelung noch langsam weiter.

Der erhaltene Azokörper war unlöslich in Alkali.

Kalter Eisessig und Benzol lösten ihn leicht, weniger heißer Äthylalkohol, Methylalkohol und Petroläther. In der Kälte nahmen ihn diese Mittel nur schwer auf.

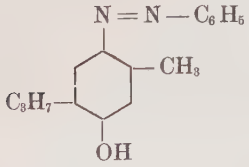
Aus Alkohol kristallisierte der Körper in dunkel-ziegelroten matten feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 142—143°.

Konzentrierte Schwefelsäure löste ihn mit bläulichroter Farbe, durch Wasserzusatz wurde er wieder gelbrot abgeschieden.

0,2001 gr Substanz gaben 26,5 ccm trockenen Stickstoff bei 22° und 746 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_8N_8$:	Gefunden:
N 14,74 %	N 15,04 %

Benzolazo-thymol.



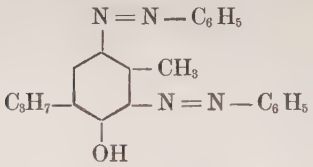
2 gr Thymol wurden mit 1,6 gr Ätznatron in 160 ccm Wasser gelöst. Unter den gewöhnlich innegehaltenen Bedingungen ließ man eine Diazolösung eintropfen aus je 13,3 ccm Anilin- und Nitritlösung. Das Reaktionsprodukt schied sich anfangs nicht gut kristallinisch ab, nach dem Stehen über Nacht war es aber gut filtrierbar.

Der alkalilösliche Teil des Reaktionsproduktes war leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwerer nur in kaltem Petroläther. Aus diesem erhielt man ihn beim Umkristallisieren in kleinen derben Nädelchen von gelber Farbe. Der Schmelzpunkt wurde zu 95,5—96,5° gefunden; *Mazzara* und *Pozzetto*[1]) gaben den Schmp. 85—90° an. Konzentrierte Schwefelsäure löste ihn mit gelbroter Farbe, durch Wasserzusatz wurde er wieder abgeschieden. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, daß es der Monoazokörper des Thymols war.

0,1585 gr Substanz gaben 15,4 ccm trockenen Stickstoff bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}ON_2$:	Gefunden:
N 11,02 %	N 11,31 %

Dis-benzolazo-thymol.



Der alkaliunlösliche Anteil des Reaktionsproduktes war leicht löslich in kaltem Benzol. Die anderen gebräuchlichen Lösungsmittel nahmen ihn in der Kälte nur schwer auf, leicht aber in der Wärme mit Ausnahme von Methylalkohol.

Aus Eisessig erhielt man ihn in feinen rotbraunen glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 181—182°, während *Mazzara* und *Pozzetto*[1]) den wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt 168° fanden.

In konzentrierter Schwefelsäure war der Disazokörper mit roter Farbe löslich, durch Wasserzusatz trübte sich die Flüssigkeit braun.

---

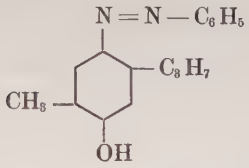
1) Gaz. *15*, 32 (1885).

Von dem Disazokörper hatten sich beim Arbeiten mit den einfach molekularen Mengen 1,15 gr neben 1,5 gr des Monoazokörpers gebildet.

0,1392 gr Substanz gaben 19,0 ccm trockenen Stickstoff bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{22}ON_4$:	Gefunden:
N 15,64 %	N 15,83 %

Benzolazo-carvacrol.



Unter denselben Bedingungen kuppelte man 2 gr Carvacrol, das mit 1,6 gr Ätznatron in 160 ccm Wasser gelöst wurde, mit einer Diazolösung aus je 13,3 ccm der normalen Lösungen.

Der alkalilösliche Monoazokörper war leicht löslich in kaltem Benzol, Eisessig, Äthylalkohol und Methylalkohol, etwas schwerer in kaltem Benzin und Petroläther.

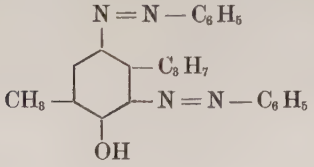
Aus Petroläther oder verdünntem Methylalkohol kristallisierte er in orangeroten glasglänzenden derben Blättchen. Er zeigte den Schmelzpunkt 99—100° statt 80—85°, wie *Mazzara* und *Pozzetto*[1]) angeben. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich gelbrot und wurde durch Wasserzusatz unverändert wieder abgeschieden.

0,2173 gr Substanz gaben 21,5 ccm trockenen Stickstoff bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}ON_2$:	Gefunden:
N 11,02 %	N 11,36 %

1) Gaz. *15*, 214 (1885).

Dis-benzolazo-carvacrol.



Der alkaliunlösliche Teil erwies sich als die Disazoverbindung.

Er war sehr leicht löslich in Benzol, leicht auch in Benzin und Petroläther. In Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig zeigte er sich in der Kälte schwer löslich bis löslich, in der Hitze löslich bis leicht löslich.

Aus Alkohol erhielt man ihn in rotbraunen glasglänzenden Plättchen, die bei 158° schmolzen. *Mazzara* und *Pozzetto*[1]) fanden 126°.

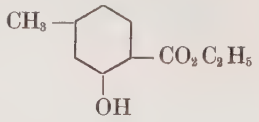
Konzentrierte Schwefelsäure löste ihn mit roter Farbe, beim Verdünnen trübte sich die Lösung.

0,1486 gr Substanz gaben 19,7 ccm trocknen Stickstoff bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{22}ON_4$:	Gefunden:
N 15,64%	N 15,69

Die Disazoverbindung des Carvacrols hatte sich zu 1,0 gr neben 1,4 gr des Monoazokörpers gebildet.

m-Kresotinsäure-äthylester.



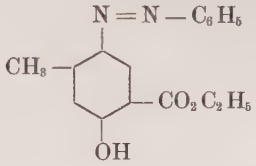
15 gr m-Kresotinsäure wurden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung trocknes Salzsäuregas

1) Gaz. *15*, 214 (1885).

bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung noch zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Hauptmenge des Alkohols wurde darauf abdestilliert, der Rückstand nach Zusatz von Wasser stark sodaalkalisch gemacht und der Ester mit Äther aufgenommen.

Bei der Destillation siedete er im Vakuum von 11 mm Druck bei 132,5—133°. Die Dichte wurde bestimmt zu $d_4^{23} = 1{,}0950$.

Benzolazo-m-kresotinsäure-äthylester.



2 gr des Esters wurden in Alkohol und Wasser unter Zusatz von 1,5 gr Soda gelöst.

Unter den gewöhnlichen Bedingungen ließ man eine Diazolösung aus je 11,2 ccm Anilin- und Nitritlösung eintropfen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung zur vollständigen Abscheidung des Azokörpers mit Wasser versetzt und der gelbe Niederschlag abfiltriert.

Aus Alkohol kristallisierte die Verbindung in orangefarbenen Nädelchen, die bei 66,5—67,5° schmolzen.

Auch beim vorsichtigen Arbeiten in ätzalkalischer Lösung erhielt man den reinen Ester.

Der Körper war alkalilöslich. Kalter Eisessig sowie heißer Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzol, Ligroin und Petroläther nahmen ihn leicht auf, schwerer wurde er von diesen in der Kälte gelöst.

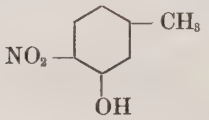
Ein Versuch, den Monoazokörper durch weitere Kuppelung in einen Disazokörper überzuführen, hatte keinen Erfolg.

Ebenso verlief ein Versuch, in die freie m-Kresotinsäure zwei Azogruppen einzuführen. Es entstand nur der bekannte Monoazokörper[1]) vom Schmelzpunkt 216—217°.

0,1793 gr Substanz gaben 16,2 ccm feuchten Stickstoff bei 764 mm und 23°.

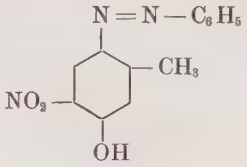
Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
N 9,91 %	N 10,19 %

o-Nitro-m-kresol.



Man erhielt den Nitrokörper nach Angaben von *A. W. Hofmann* und *W. v. Miller*[2]) aus m-Kresol durch Nitrieren mit Eisessig-Salpetersäure. Durch Wasserdampfdestillation wurde das o-Produkt rein erhalten. Es schmolz bei 54°.

Benzolazo-o-nitro-m-kresol.



Man ließ langsam die Diazolösung aus je 6,5 ccm in eine Lösung von 1 gr o-Nitrokresol in 0,8 gr Ätznatron und 80 ccm Wasser eintropfen.

Bei stärkerem Rühren schäumte die Flüssigkeit leicht.

---

1) *Puxeddu* und *Maccioni*, Gaz. *37*, (1) 78 (1907).

2) B. *14*, 568 (1881); vgl. anch *H. Orth*, B. *15*, 1131 (1882); *Städel* und *Kolb*, A. *259*, 210 (1890).

Ein nach kurzer Zeit entstandener Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat zeigte noch alkalische Reaktion und rötete noch β-Naphtol-Papier. Nach Stehen über Nacht hatte sich eine weitere Menge Azokörper abgeschieden.

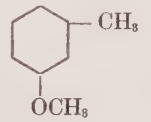
Er erwies sich als ein Natriumsalz und verpuffte beim starken Erhitzen.

Als das Salz in Eisessig gelöst und die Flüssigkeit mit Wasser versetzt wurde, entstand ein Niederschlag, der in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich war; nur von kaltem Petroläther wurde er etwas schwerer aufgenommen. Aus diesem Mittel gewann man durch langsames Eindunsten unter Impfen gelbbraune Kriställchen vom Schmelzpunkt 82—84°.

0,1835 gr Substanz gaben 25,7 ccm trocknen Stickstoff bei 17° und 754 mm.

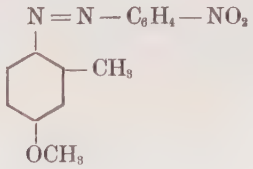
Berechnet für $C_{13}H_{11}O_3N_3$: N 16,34 % Gefunden: N 16,36 %

m-Kresol-methyläther.



Der Methyläther siedete bei 177°.

p-Nitrobenzolazo-m-kresolmethyläther.



Zu einer Lösung von 4,5 gr m-Kresol-methyläther in 60 ccm Eisessig gab man eine Lösung von 22,5 gr Azophorrot und 5,1 gr Natriumacetat in 30 ccm Wasser.

Die Kuppelung erfolgte nur sehr langsam; über Nacht hatte sich wenig Azokörper abgeschieden. Bei längerem Stehen der Lösung fiel aber sehr gut kristallisierter Azokörper aus, erst nach mehrwöchigem Stehen war die Umsetzung vollständig.

Der Azoäther war leicht löslich in kaltem Benzol, ebenso in heißem Eisessig und Äthylalkohol. Kalter Eisessig und Äthylalkohol lösten ihn weniger, noch schwerer kalter Methylalkohol, Benzin und Petroläther. In heißem Methylalkohol und Benzin war er mäßig, in heißem Petroläther nur wenig löslich.

Aus Alkohol kristallisierte die Verbindung in gelbroten derben Kristallen, die bei 137—138° schmolzen.

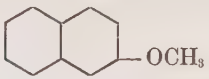
Konzentrierte Schwefelsäure löste die Substanz mit roter Farbe, auf Wasserzusatz fiel sie wieder aus.

Die Stickstoffbestimmung entsprach der Formel.

0,1925 gr Substanz gaben 26,3 ccm trocknen Stickstoff bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_3N_3$:	Gefunden:
N 15,5 %	N 15,74 %

β-Naphtolmethyläther.



Der Schmelzpunkt des reinen Äthers wurde bei 74° gefunden. Beim Destillieren ging er bei 274° über.

Ein Kuppelungsversuch mit Azophorrot hatte keinen Erfolg.

Es schied sich zwar sehr langsam ein rotes Produkt ab, dies erwies sich aber als alkalilöslich und zwar als der Azokörper des freien β-Naphtols. Die Identität wurde durch ein Vergleichspäparat festgestellt, das den richtigen Schmelzpunkt 251° zeigte.

Zur Untersuchung kamen ferner folgende Phenoläther:
Anisol: Sdp. 155°.
p-Kresolmethyläther: Sdp. 175°.
o-Kresolmethyläther: Sdp. 171°.
vic. m-Xylenolmethyläther (1. 3. 2). Sdp. 182—183°.
as. m-Xylenolmethyläther (2. 4. 1). Sdp. 192°.
as. o-Xylenolmethyläther (3. 4. 1). Sdp. 204—205°.

In allen diesen Versuchen fand jedoch keine Kuppelung statt, denn es schieden sich nach langem Stehen nur alkalilösliche Zersetzungsprodukte in geringer Menge ab.

Vorliegende Arbeit wurde Oktober 1912 im Chemischen Institut der Universität Greifswald begonnen und im Januar 1914 in Marburg abgeschlossen.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers

gestatte ich mir, für das stete Wohlwollen und die freundliche Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, *Gustav August Max Friedrich Michaëlis,* ist geboren am 31. Januar 1890 zu Cottbus als Sohn des Fabrikbesitzers *Max Michaëlis* und seiner Frau Margarete geb. Matschenz. Er ist preußischer Staatsangehöriger und protestantischer Religion.

Von Ostern 1896 ab besuchte er das Königl. Friedrich-Wilhelms-Gymnasium seiner Heimatstadt, das er Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Er widmete sich dem Studium der Chemie zuerst an der Technischen Hochschule zu München. Nach bestandener Diplomvorprüfung im Sommer 1910 genügte er von Herbst 1910 bis 1911 seiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger beim 1. Kgl. Sächs. Feldartillerie-Reg. Nr. 12 in Dresden. Er setzte darauf sein Studium an der Universität zu Greifswald fort. Das chemische Verbandszeugnis erwarb er im Sommer 1912. Im Herbst 1913 folgte er Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. *v. Auwers* nach Marburg und beschloß hier sein Studium mit vorliegender Arbeit. Er bestand das Rigorosum am 3. März 1914 und ist seit dieser Zeit in der Färberei seines Vaters beschäftigt.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

Chemie: *von Auwers, Eisenlohr, Hofer, Lipp, Muthmann, Posner, Roth, Strecker.*

Physik: *Ebert, Mie.*

Mineralogie und Geologie: *Jaekel, Oebbeke, Philipp, Schwantke.*

Verschiedenes: *Dorn, Feßler, Heinke, Hippenmeyer, v. Hoyer, Giesenhagen, Knoblauch, Krell.*

Allen seinen verehrten Lehrern möchte er an dieser Stelle seinen Dank aussprechen.